

976

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

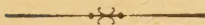
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Roger AZRIA



Sujet de la Thèse :

*" Attachement électronique dissociatif sur quelques
molécules polyatomiques ".*



SOUTENUE LE 23.6.72 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J.M. CONIA PRESIDENT

S. LEACH

J. DURUP

J. REINHARDT

Mme F. FAYARD

} EXAMINATEURS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547103_0032

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

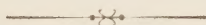
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

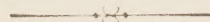
PAR

Roger AZRIA



Sujet de la Thèse :

*" Attachement électronique dissociatif sur quelques
molécules polyatomiques ".*



SOUTENUE LE 23.6.72 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J.M. CONIA

PRESIDENT

S. LEACH

J. DURUP

J. REINHARDT

Mme F. FAYARD

EXAMINATEURS

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ DE BRUXELLES

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTEUR

EN SCIENCE DE LA VIE

PAR

M. J. VAN DER VLIET



LEIDEN, 1912

La thèse a été présentée le 12 mai 1912.

Elle a été acceptée par le jury le 15 mai 1912.

Le Président du jury, M. J. VAN DER VLIET.

Le Secrétaire du jury, M. J. VAN DER VLIET.

M. J. VAN DER VLIET, Président.

M. J. VAN DER VLIET, Secrétaire.

M. J. VAN DER VLIET, Rapporteur.

M. J. VAN DER VLIET, Examinateur.

R E M E R C I E M E N T S

Cette page s'adresse à tous ceux qui ont permis l'accomplissement de ce travail :

ERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI,
MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MER
CI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI,
MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MER
CI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI,
MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MER
MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MER
CI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI,
MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MER
CI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI,
MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MER
CI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI,
MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MER
CI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI,
MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI, MERCI.....

MERCI à Tous, pour tout.

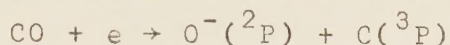
S O M M A I R E

	Page
<u>I N T R O D U C T I O N</u>	1
 <u>C H A P I T R E I</u>	
I.A. THEORIE DE L'ATTACHEMENT DISSOCIATIF POUR LES MOLECULES DIATOMIQUES	
I.A.1. Théorie de BARDSLEY	3
I.A.2. Expression de la section efficace d'attachement dissociatif donnée par O'MALLEY	13
I.A.3. Méthode classique de calcul des sections efficaces d'attachement dissociatif	16
I.A.4. Effets isotopiques dans l'attachement dissociatif	18
I.B. PRINCIPAUX TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'ATTACHEMENT ELECTRONIQUE DISSOCIATIF	
I.B.1. Attachement dissociatif sur CO	23
I.B.2. Attachement dissociatif sur H ₂ O	26
I.B.3. Attachement dissociatif sur H ₂ , HD et D ₂	
a) Attachement à basse énergie	28
b) Attachement vers 10 eV	30
I.B.4. Attachement dissociatif sur CH ₄ et CD ₄	32
I.B.5. Attachement dissociatif sur NH ₃ et ND ₃	34
I.B.6. Attachement dissociatif sur O ₂	
a) Attachement à température ordinaire	37
b) Attachement en fonction de la température	37
I.B.7. Attachement dissociatif sur N ₂ O	44

C H A P I T R E I I : APPAREILLAGE - TECHNIQUE
EXPERIMENTALE DE MESURES D'IONISATION TOTALE

INTRODUCTION	53
II.A. CANON A ELECTRONS	
II.A.1. Description et fonctionnement	55
II.A.2. Définition du faisceau électronique	
a) Charge d'espace	57
b) Energie transversale des électrons	59
c) Alignement du champ magnétique	59
II.B. CHAMBRE DE COLLISIONS "CYLINDRE-GRILLE"	
II.B.1. Description et fonctionnement	60
a) Description	
b) Fonctionnement	
II.B.2. Possibilité de mesurer l'énergie cinétique des ions. Efficacité de collection en fonction de la différence de potentiel entre cylindre et grille	62
II.B.3. Mesure du puits de potentiel.	64
II.B.4. Efficacité de collection en fonction du champ magnétique.	67
II.C. CHAMBRE DE COLLISIONS A PLAQUES PARALLELES	
II.C.1. Description	67
II.C.2. Modes de fonctionnement	69
a) Fonctionnement en électrons piégés	
b) Fonctionnement en ions négatifs (ou positifs)	
II.D. COLLECTEURS D'ELECTRONS DU FAISCEAU PRIMAIRE	72
II.E. ENCEINTE ET GROUPES DE POMPAGE	72
II.F. DETECTION ET CONTROLE	74
II.G. ETALONNAGE EN ENERGIE DES SPECTRES	
$I_{ions} = f(V_e)$	78

II.H. VERIFICATION DU BON FONCTIONNEMENT DE
L'APPAREIL. ETUDE DU PROCESSUS



80

C H A P I T R E III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.A. H_2S

III.A.1. Résultats expérimentaux

- a) Spectre des ions négatifs formés par attachement dissociatif sur H_2S : échelle d'énergie 83
- b) Energie cinétique des ions formés 86
- c) Sections efficaces totales de formation des ions négatifs dans H_2S 92
- d) Effets isotopiques 95

III.A.2. Discussion

- a) Processus donnant $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ 100
- b) Processus donnant $\text{H}^-/\text{H}_2\text{S}$ 107
- c) Processus donnant $\text{S}^-/\text{H}_2\text{S}$ 109

III.B. $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{C}_2\text{D}_2$

Introduction

III.B.1. Résultats expérimentaux

- a) Spectre des ions négatifs formés par attachement dissociatif sur C_2H_2 et C_2D_2 111
- b) Echelle d'énergie. Potentiel d'apparition des ions C_2H^- 115
- c) Energie cinétique des ions formés 115
- d) Mesure des sections efficaces de formation des ions négatifs dans C_2H_2 117
- e) Effets isotopiques 119

III.B.2. Discussion

- a) Configurations électroniques de C_2H_2 et $C_2H_2^-$ 123
- b) Configurations électroniques des fragments C_2H et C_2H^- 123
- c) Corrélations des fragments $H+C_2H^-$ et H^-+C_2H aux états de $C_2H_2^-$ 124

III.C. ATTACHEMENT DISSOCIATIF SUR H_2CO

- III.C.1. Spectre des ions négatifs formés par attachement dissociatif sur H_2CO 129
- III.C.2. Energie cinétique des ions formés. Conditions de collection totale
 - a) Energie cinétique des ions 131
 - b) Conditions de collection totale 131
- III.C.3. Mesure des sections efficaces d'attachement 135

C O N C L U S I O N

137

R E F E R E N C E S

o o

o

I N T R O D U C T I O N

Nous avons étudié l'attachement électronique dissociatif sur quelques molécules polyatomiques H_2S , C_2H_2 , C_2D_2 et H_2CO à l'aide d'un appareil à ionisation totale.

Ce travail entre dans le cadre d'un programme d'étude, des ions négatifs, du Laboratoire de Collisions Electroniques.

Les expériences d'attachement électronique dissociatif s'effectuent en envoyant un faisceau d'électrons dans une chambre d'interaction contenant un gaz raréfié et en analysant, en masse ou en énergie, les ions formés. Il s'agit de l'analyse en énergie de translation. Il serait très intéressant de mesurer également l'énergie vibrationnelle et rotationnelle des fragments moléculaires, mais c'est impossible dans l'état actuel des techniques.

Le développement de ces études a été possible grâce à la mise au point de techniques permettant de créer ou de simuler un faisceau d'électrons monocinétiques d'une part et à la construction de détecteurs très sensibles (détecteurs synchrones, analyseurs multicanaux) d'autre part.

Ce sont les mesures absolues de sections efficaces d'attachement dissociatif, les mesures d'effets isotopiques et plus récemment les études en fonction de la température qui ont stimulé le développement d'une théorie pour ce processus, dans le cas des molécules diatomiques.

Le premier chapitre de ce texte comprend deux parties :

- la première est consacrée à la théorie de l'attachement dissociatif

- la deuxième sera une revue des principaux travaux antérieurs sur l'attachement dissociatif.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons l'appareillage utilisé et les techniques employées.

Enfin les résultats obtenus seront exposés et discutés dans le troisième chapitre.

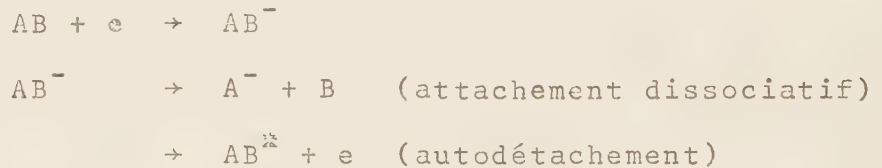


C H A P I T R E I

I.A. THEORIE DE L'ATTACHEMENT DISSOCIATIF POUR LES MOLECULES DIATOMIQUES

I.A.1. Théorie de BARDSLEY

L'attachement électronique dissociatif est un processus résonnant que l'on peut schématiser par :

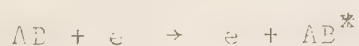


Les résonances sont dues à la formation par la cible (molécule ou atome) et le projectile (électron) d'états dans lesquels le projectile se fixe "temporairement" à la cible. On considèrera qu'il s'agit d'un état résonnant si l'électron se fixe à la molécule pendant un temps supérieur au temps de rotation d'un électron sur une orbite classique ; cela correspond à des durées de vie supérieures à 10^{-16} sec.

FANO⁽¹⁾ a apporté une contribution importante à la théorie des états résonnants des atomes en traitant le problème de l'autoionisation, c'est-à-dire du couplage par interaction de configuration d'un état discret avec un continuum.

J.N.BARDSLEY⁽²⁾ a utilisé la méthode de FANO pour décrire les résonances dans les systèmes moléculaires. Sa théorie s'applique à de nombreux processus :

- l'excitation vibrationnelle induite par la formation d'un ion négatif transitoire



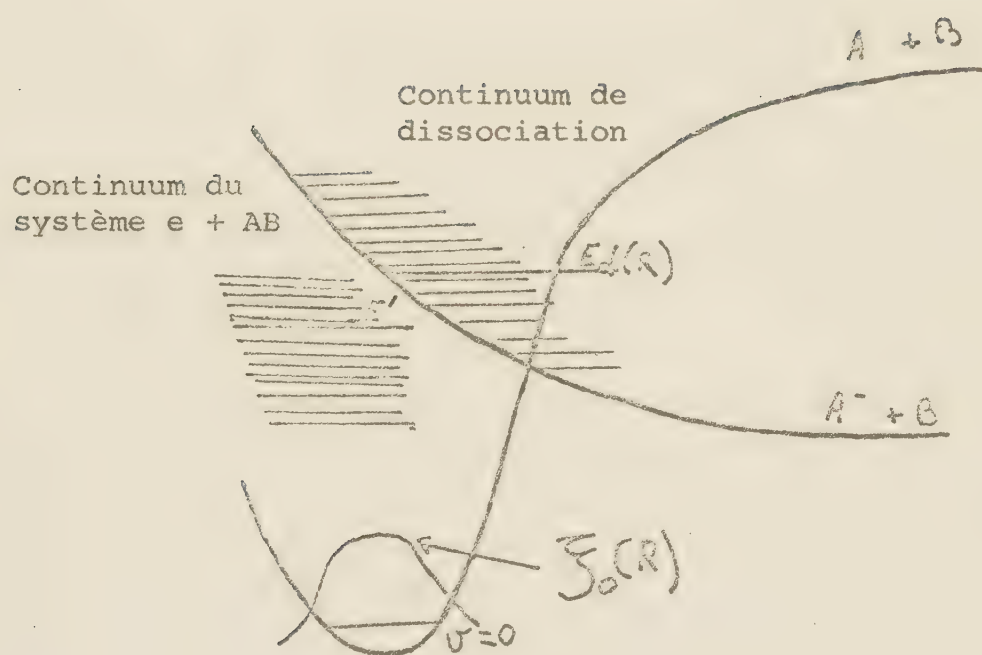
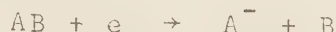
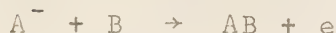


figure I,1.

- l'attachement dissociatif



- le détachement associatif



- la recombinaison dissociative



Pour l'attachement dissociatif, le problème à résoudre est celui de l'interaction entre deux continua :

- le continuum du système cible + électron
- le continuum de dissociation de l'état AB^- , figure I.1.

Les états du continuum $(e + AB)$ sont dégénérés. Cette dégénérescence est due à deux causes :

- Ces états représentent la diffusion des électrons par des molécules AB pouvant être dans n'importe quel état vibrationnel
- Les électrons incidents peuvent avoir différentes directions de propagation.

Pour simplifier l'exposé, nous considérerons seulement le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$ et nous supposerons que les électrons se propagent dans une direction unique avec deux sens possibles notés $+$ et $-$.

Le problème non perturbé est traité dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER.

BARDSLEY, comme FANO, considère que le problème non perturbé est constitué par une étude du système dans l'approximation monoélectronique, c'est-à-dire sans interaction de configuration. La perturbation est alors l'interaction de corrélation électronique. BARDSLEY signale qu'il est probablement possible d'étendre ses résultats au cas de n'importe

quelle perturbation.

Le continuum du système $e + AB$ est dans notre cas doublement dégénéré : à une énergie E' correspondent deux fonctions d'onde

$$\psi_{E'}^+(x, R) \propto \xi_0(R) \quad \text{et}$$

$$\psi_{E'}^-(x, R) \propto \xi_0(R).$$

$\psi_{E'}^+(x, R)$ et $\psi_{E'}^-(x, R)$ sont les fonctions d'onde électroniques. Elles tendent asymptotiquement vers e^{+ikx} et e^{-ikx} .

$\xi_0(R)$ est la fonction d'onde de l'état vibrationnel fondamental de la molécule AB .

Pour le continuum de dissociation, à une énergie E_d correspond la fonction d'onde $\psi_d(x, R) \propto \xi_{Ed}(R)$, où $\psi_d(x, R)$ est une fonction électronique liée qui tend asymptotiquement vers $e^{-cte \cdot x}$ et $\xi_{Ed}(R)$ est une fonction d'onde vibrationnelle stationnaire qui tend vers $\sin(kR + \varphi)$.

L'approximation de B.O. appliquée au problème non perturbé conduit à l'hamiltonien

$$H = H_{el} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2}$$

où M est la masse réduite des noyaux.

Par définition

$$\langle \psi_d^* | H_{el} | \psi_d \rangle = E_d(R)$$

$E_d(R)$ définit la courbe d'énergie potentielle associée à l'état AB^- (non perturbé)

$$\langle \psi_{E'}^*, \xi_0^*(R) | H_{el} - \frac{\hbar^2 d^2}{2MdR^2} | \psi_{E'}, \xi_0(R) \rangle = E'$$

Nous supposons que les fonctions électroniques des deux continua sont orthogonales

$$\langle \psi_{E'}^* | \psi_d \rangle = 0$$

Cette hypothèse n'a pas été faite par BARDSLEY : elle simplifie les calculs.

L'élément de matrice de couplage entre les deux systèmes est

$$\langle \Psi_d^* | H_{el} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} | \Psi_{E'} \rangle = V_{E'}(R)$$

Cet élément de matrice peut se réduire à

$$\langle \Psi_d^* | H_{el} | \Psi_{E'} \rangle = V_{E'}(R) \quad \text{puisque}$$

$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2}$ donne une contribution négligeable dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER.

Employant la méthode de variations, la fonction d'onde perturbée sera la somme de trois termes :

$$\psi_E = \sum_{+ -} \xi_0(R) \int \Psi_{E_{\pm}} b_{E_{\pm}} dE' + \Psi_d \int \xi_{E'}(R) a_{E'} dE'.$$

Les coefficients a et b déterminent le mélange des fonctions d'onde non perturbées sous l'influence de la perturbation. Les coefficients a interviendront globalement par l'expression :

$$\int \xi_{E'}(R) a_{E'} dE' = \xi_d(R)$$

L'équation de SCHRODINGER $H\psi = E\psi$ s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{el} \left[\sum_{+ -} \xi_0(R) \int \Psi_{E_{\pm}} b_{E_{\pm}} dE' \right] - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} \left[\sum_{+ -} \xi_0(R) \int \Psi_{E_{\pm}} b_{E_{\pm}} dE' \right] \\ + H_{el} \Psi_d \int \xi_{E'}(R) a_{E'} dE' - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} \Psi_d \int \xi_{E'}(R) a_{E'} dE' = E\psi \end{aligned} \quad (I.1)$$

Multiplions l'équation (I.1) par $\langle \Psi_d^* |$ et intégrons sur les coordonnées électroniques. On obtient :

$$\begin{aligned} \xi_0(R) \sum_{+ -} \int V_{E'}(R) b_{E_{\pm}} dE' + E_d(R) \xi_d(R) - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} \xi_d(R) = \\ E \xi_d(R) \end{aligned} \quad (I.2)$$

Pour avoir $b_{E'_{\pm}}$ on multiplie (I.1) par $\langle \varphi_{E, \xi_0}^*(R) |$ et on intègre sur l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires.

On obtient :

$$E' b_{E'_{\pm}} + \int \xi_0^*(R) \xi_d(R) V_{E'}(R) dR = E b_{E'_{\pm}}$$

soit, formellement :

$$b_{E'_{\pm}} = \frac{\int \xi_0^*(R) V_{E'}(R) \xi_d(R) dR}{E - E'}$$

$b_{E'_{\pm}}$ est infini lorsque $E' = E$, donc on peut lui ajouter n'importe quelle fonction de E' telle qu'elle soit zéro partout sauf en $E' = E$; autrement dit, $b_{E'}$ est déterminé à une fonction $\delta(E - E')$ près⁽³⁾.

$$b_{E'_{\pm}} = \left[\int \xi_0^*(R) V_{E'}(R) \xi_d(R) dR \right] \left[\frac{1}{E - E'} + z(E) \delta(E - E') \right] \quad (I.3)$$

Les coefficients z seront déterminés par les conditions aux limites. L'équation (I.2) devient en remplaçant $b_{E'_{\pm}}$ par (I.3):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + E_d(R) - E \right\} \xi_d(R) = -\xi_0(R) \sum_{+ -} \int dE' V_{E'}(R) \times \left[\frac{1}{E - E'} + z_{\pm} \delta(E - E') \right] \int \xi_d(R) \xi_0^*(R) V_{E'}(R) dR \quad (I.4)$$

C'est une équation intégrale différentielle en $\xi_d(R)$.

Le premier membre de (I.4) est une équation de SCHRODINGER ordinaire en $\xi_d(R)$ où $E_d(R)$ est le potentiel électronique et E l'énergie totale.

Le deuxième membre représente les canaux d'entrée et de sortie.

Dans un traitement plus général du problème, on ne somme pas sur $+$ et $-$ mais sur toutes les directions et tous les v , c'est-à-dire qu'on ne sort pas les fonctions $\xi_v(R)$ de l'intégrale (équation 2.13, réf.1). Les z sont alors affectés

non pas d'un indice $\pm$ mais d'un indice α correspondant aux directions et d'un indice v .

Les coefficients z se calculent à partir des conditions aux limites. Celles-ci sont déterminées par le fait que la fonction d'onde ψ_E , dont l'expression a été donnée, représente l'état réel du système pour une expérience donnée; donc sa forme asymptotique, quand $R \rightarrow \infty$ ou $x \rightarrow \pm \infty$, est déterminée par l'expérience effectuée. Dans une expérience d'attachement dissociatif on envoie des électrons sur une molécule dans son état $v = 0$; il s'ensuit les conditions suivantes :

- pour $v \neq 0$, on impose à ψ_E d'être une onde sortante (pas d'onde entrante). On peut montrer qu'il faut choisir dans ce cas $z = -i\pi$.

- pour $v = 0$, on doit avoir une onde entrante et aussi une onde sortante. Dans ce cas $z = -i\pi + \frac{1}{\int V_{E'}(R) \xi_0 \xi_d dR}$.

Dans le cas général, le deuxième membre de l'équation (I.4) s'écrit :

$$- \xi_0(R) V_{E'}(R) - \sum_{v, \alpha} \xi_v(R) \int V_{E'}(R) \left[\frac{1}{E - E'} - i\pi \delta(E - E') \right] \times \left[\int V_{E'}(R) \xi_v \xi_d(R) dR \right] dE'$$

Dans cette expression :

- $\xi_0(R) V_{E'}(R)$ décrit la formation de l'état résonnant (canal d'entrée)
- $\sum_{v, \alpha} \left[\right] dE'$ décrit le "decay" de cet état résonnant sur les différents niveaux de vibration (canaux de sortie).

L'équation (I.4) va s'écrire dans le cas général :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + E_d(R) - E \right) \xi_d(R) = - \xi_0(R) V_{E'}(R) - \sum_{v, \alpha} \xi_v^*(R) V_{E'} \left[\frac{1}{E - E'} - i\pi \delta(E - E') \right] \left[\int V_{E'}(R) \xi_v(R) \xi_d(R) dR \right] dE' \quad (I.5)$$

Simplification de cette equation

Si on admet que $V_{E'}(R)$ ne dépend pas de v , il est possible de simplifier l'équation (I.5). Ceci revient à admettre que l'énergie du quantum de vibration est faible devant l'énergie de l'électron.

Le deuxième membre de (I.5) devient alors :

$$-\xi_0(R)V_{E'}(R) - \xi_d(R) \sum_{\alpha} \int |V_{E'}(R)|^2 \left[\frac{1}{E-E'} - i\pi\delta(E-E') \right] dE'$$

Posons $\sum_{\alpha} \int |V_{E'}(R)|^2 \left[\frac{1}{E-E'} - i\pi\delta(E-E') \right] dE' = \Delta(R) - \frac{i\Gamma(R)}{2}$

avec $\Gamma(R) > 0$ et égal à $2\pi \int_{\Omega} |V_E|^2 d\Omega$.

L'équation (I.5) devient une équation différentielle :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + \underbrace{E_d(R) + \Delta(R)}_{V(R)} - \frac{i\Gamma(R)}{2} - E \right] \xi_d(R) = -\xi_0(R)V_{E'}(R) \quad (I.6)$$

Dans cette équation

E est l'énergie totale

$V(R) = \frac{i\Gamma(R)}{2}$ est le potentiel complexe associé à l'état résonnant AB^- . Le terme imaginaire représente la possibilité pour AB^- de perdre l'électron par autodétachement. Le second membre de (I.6) est appelé "feeding term". Il "peuple" les niveaux du continuum de dissociation à partir des niveaux du continuum électronique.

Expression de la section efficace d'attachement dissociatif

La section efficace $\sigma(E, \Omega)$ est égale au rapport entre le flux sortant quand $R \rightarrow \infty$ et le flux incident d'électrons par unité de surface.

Le flux sortant quand $R \rightarrow \infty$ est $\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\hbar k}{M} |\xi_d(R)|^2 \Delta E$ où

- $\frac{vk}{M}$ est la vitesse relative des particules dissociées,

- $\xi_d(R)$ est déterminée sans ambiguïté par l'équation (I.6) avec second membre : il n'y a pas lieu de la normaliser car son amplitude est déterminée précisément par le second membre.

- ΔE est la dispersion du faisceau incident.

Le flux incident d'électrons par unité de surface est

$$\left(\frac{k_{e1}^2}{2\pi^2 v} \right) \Delta E \quad \text{où } k_{e1} \text{ est le nombre d'onde}$$

$$\text{Ainsi } \sigma(E, \Omega) = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{2\pi^2 v}{k_{e1}^2} \frac{vk}{M} \left| \xi_d(R) \right|^2. \quad (\text{I.7})$$

Nous voyons dans (I.7) que c'est la forme asymptotique des fonctions $\xi_d(R)$ qui intervient dans le calcul de la section efficace.

Pour avoir $\xi_d(R)$, l'équation (I.6) est résolue par la méthode des fonctions de GREEN.

L'application de cette méthode⁽⁴⁾ conduit à :

$$\begin{aligned} \xi_d(R) = N \xi_{1E}(R) - \frac{1}{W} & \left[\xi_{1E}(R) \int_R^\infty \xi_{2E}(R) F(R) dR \right. \\ & \left. + \xi_{2E}(R) \int_0^\infty \xi_{1E}(R) F(R) dR \right] \end{aligned}$$

où $\xi_{1E}(R)$ est la solution régulière de l'équation (I.6) sans second membre

$\xi_{2E}(R)$ est une solution irrégulière de l'équation (I.6) sans second membre

W est le wronskien des fonctions $\xi_{1E}(R)$ et $\xi_{2E}(R)$

$$W = \xi_{2E} \xi_{1E}' - \xi_{1E} \xi_{2E}'$$

$$F(R) = \frac{2M}{v^2} \xi_o(R) V_E(R) \quad (\text{second membre})$$

La forme asymptotique de $\xi_{1E}(R)$ est :

$$\alpha \sin(kR + \Psi + i\delta) = \frac{\alpha}{2i} \left[e^{i(kR + \Psi + i\delta)} - e^{-i(kR + \Psi + i\delta)} \right] \quad (I.8)$$

C'est la somme d'une onde entrante et d'une onde sortante.

Choisissons pour $\xi_{2E}(R)$ la solution irrégulière dont la forme asymptotique est $e^{i(kR + \Psi + i\delta)}$, c'est une onde sortante.

Quand $R \rightarrow \infty$

$$W = \alpha k$$

$$\int_R^\infty \xi_{2E}(R) F(R) dR \rightarrow 0$$

et $N = 0$ car $\xi_d(R)$ doit avoir une forme asymptotique uniquement sortante (parce qu'on décrit une expérience d'attachement dissociatif).

Ceci conduit à :

$$|\xi_d(R)|^2 \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{k^2 \alpha^2} \left| \langle \xi_{1E}(R) | \xi_o(R) \rangle \right|^2 V_E^2 e^{-2\delta} \quad (I.9)$$

L'expression (I.9) introduite dans (I.7) donne :

$$\sigma(E, \Omega) = \frac{8\pi^2}{\hbar^2 k_{el}^2} \frac{M}{k} V_E^2 e^{-2\delta} \left| \frac{\langle \xi_{1E}(R) | \xi_o(R) \rangle}{\alpha} \right|^2$$

or

$$\sigma(E) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \sigma(E, \Omega)$$

d'où

$$\sigma(E) = \frac{1}{(\hbar k_{el})^2} \frac{M}{k} \Gamma_c \left| \frac{\langle \xi_{1E}(R) | \xi_o(R) \rangle}{\alpha} \right|^2 e^{-2\delta} \quad (I.10)$$

avec $\Gamma_c = \int d\Omega 2\pi |V_E|^2$.

Dans cette expression (I.10), $\xi_{1E}(R)$ n'a pas été spécialement normalisée : la division par α assure une amplitude unité pour sa forme asymptotique écrite sous la forme (I.8). Il est possible d'exprimer $\sigma(E)$ en fonction d'une solution régulière $\xi_E(R)$, de l'équation (I.6) sans second membre, normalisée de telle sorte que le flux entrant soit $\frac{1}{h}$. $\sigma(E)$ devient :

$$\sigma(E) = \frac{\pi}{2} \frac{1}{(k_{el})^2} \Gamma_c \left| \langle \xi_E(R) | \xi_0(R) \rangle \right|^2 \quad (I.11)$$

Remarquons que $\xi_E(R)$ ne peut être calculée que par intégration numérique de l'équation de SCHRODINGER. Nous allons voir dans le paragraphe suivant comment cette intégration numérique peut être évitée moyennant certaines hypothèses pour la fonction ξ_E .

I.A.2. Expression de la section efficace d'attachement dissociatif donnée par O'MALLEY

T.F.O'MALLEY⁽⁵⁾ a développé une théorie de l'attachement dissociatif pour les molécules diatomiques en utilisant le formalisme des opérateurs de projection introduit par FESHBACH⁽⁶⁾.

Ses résultats sont en bon accord avec ceux de BARDSLEY, mais ils sont moins généraux. O'MALLEY n'obtient pas la formule générale (I.5), mais il obtient la formule simplifiée (I.6).

Il a ensuite effectué une simplification supplémentaire en admettant que la fonction d'onde du continuum de dissociation est représentée par une fonction δ ⁽⁷⁾ dont la singularité est située au "turning point" R_E défini par (Fig.I.2)

$$V(R_E) = E ,$$

O'MALLEY obtient :

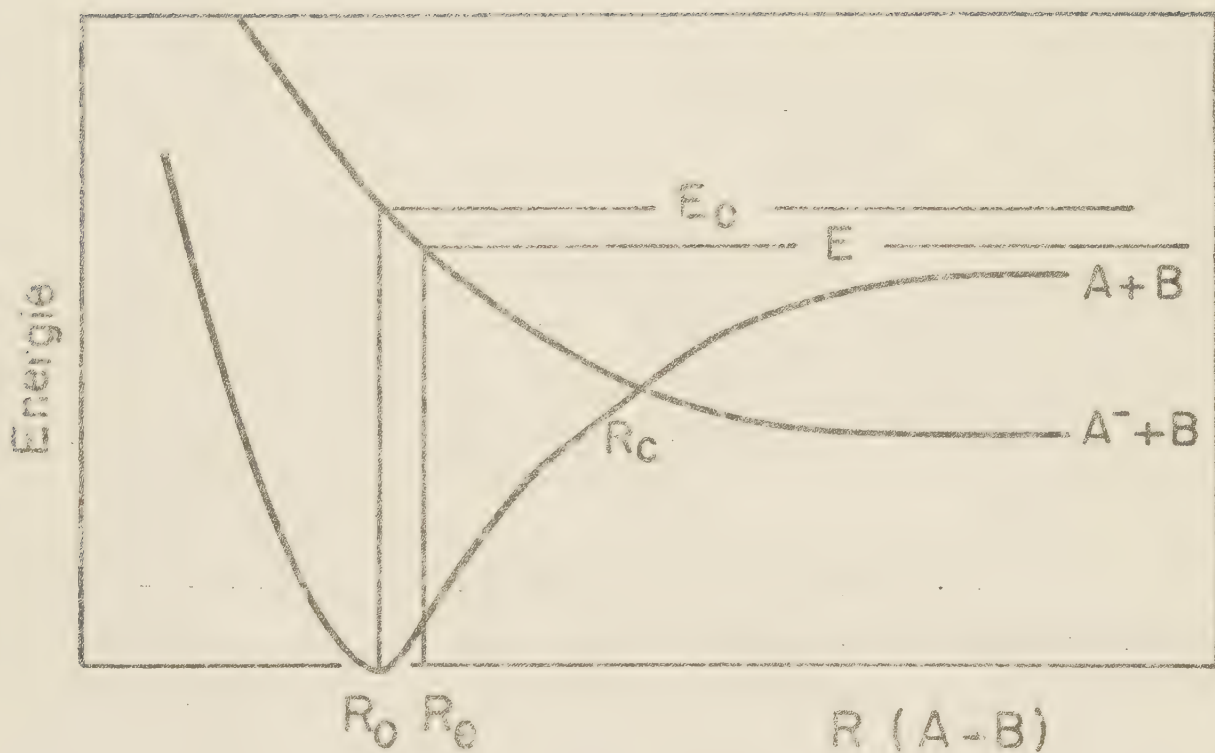


figure I.2. : Courbes typiques d'énergie potentielle, de l'état initial (AB) et de l'état final (AB^-), pour l'attachement dissociatif d'électrons d'énergie E . R_E est le "turning-point" pour le déplacement sur la courbe supérieure, déterminé par E . R_0 est la distance internucléaire d'équilibre.

$$\sigma(E) = \frac{4\pi^2}{k_{el}^2} \frac{\Gamma_a}{\Gamma_d} \left| \chi_v(x_E - ig) \right|^2 e^{-\rho(E)} \quad (I.12)$$

Dans cette expression

$\bar{g}$ est un facteur statistique

χ_v est la fonction d'onde vibrationnelle initiale

$x_E = \alpha R_E$ où α est une constante caractéristique de l'oscillateur harmonique de l'état initial.

Γ_a est la largeur d'autoionisation dans le canal d'entrée

$g = \frac{\Gamma_a}{\Gamma_d}$ où Γ_a est la largeur totale d'autoionisation

$\Gamma_a = \Gamma_a$ s'il n'y a qu'un seul canal possible pour l'autoionisation

Γ_d est la largeur partielle de dissociation.

$\hbar/\frac{1}{2}\Gamma_d$ est le temps qu'il faut aux fragments pour se déplacer de R_E à une distance où l'autoionisation vers l'état vibrationnel initial devient impossible.

$e^{-\rho(E)}$ est la probabilité de survie de l'ion négatif transitoire AB^- .

Ce facteur résulte de la possibilité pour AB^- de redonner

$AB^* + e$ par autodétachement.

Dans l'expression (I.9) cette probabilité de survie n'est pas entièrement contenue dans le terme $e^{-2\delta}$.

Lorsque Γ_a est suffisamment petit, $e^{-\rho(E)}$ est donné par :

$$e^{-\rho(E)} \approx \exp \left[- \int_{R_E}^{R_c} \frac{\Gamma_a(R) dR}{\hbar v(R)} \right] = \exp \left[- \int \frac{\Gamma_a(R) dt(R)}{\hbar} \right] \quad (I.13)$$

Dans cette expression, $v(R)$ est la vitesse classique des particules qui se dissocient et t est le temps qu'il leur faut pour atteindre le point R .

Si on considère seulement l'attachement pour le niveau vibrationnel fondamental de la molécule et que l'on suppose la fonction vibrationnelle du type oscillateur harmonique, l'expression (I.12) devient :

$$\sigma_{v=0}(E) = \frac{4\pi^{3/2} \frac{1}{g} \Gamma_a(\mu V_i'')^{1/4}}{\hbar^{1/2} k_{el}^2 V_f'} \times \exp \left[\frac{\Gamma_a^2(\mu V_i'')^{1/2}}{4\hbar V_f'^2} - \frac{(\mu V_i'')^{1/2}}{\hbar} (R_E - R_0)^2 - \rho(R_E) \right] \quad (I.14)$$

Dans cette expression développée

$$V_f' = - \hbar dV_f/dR$$

$V_f(R) - i\Gamma_a(R)/2$ étant le potentiel complexe de l'état résonnant

V_i est l'énergie potentielle de l'état fondamental

R_0 la distance internucléaire d'équilibre

R_c le point de croisement des courbes $V_i(R)$ et $V_f(R)$ (Fig.I.2)

μ est la masse réduite des noyaux.

Il est possible de mettre $\rho(R_E)$ sous la forme

$$\rho(R_E) = \frac{\mu^{1/2}}{2^{1/2} \hbar} \int_{R_E}^{R_c} \frac{\Gamma_a(R) dR}{[V_f(R_E) - V_f(R)]^{1/2}} \quad (I.15)$$

I.A.3. Méthode classique de calcul des sections efficaces d'attachement dissociatif

Les expressions de sections efficaces d'attachement dissociatif présentées ne sont pas valables pour les molécules polyatomiques. FIQUET-FAYARD, SIZUN et GOURSAUD, du

Laboratoire de Collisions Electroniques, ont mis au point une théorie classique⁽⁸⁾ pour calculer les sections efficaces d'attachement dissociatif dans le cas des molécules diatomiques en introduisant pour la molécule cible une distribution en position et une distribution en vitesse à l'instant initial. Leur objectif est d'adapter cette théorie aux molécules polyatomiques.

Dans cette théorie, la probabilité de trouver la quantité de mouvement des noyaux comprise entre P et $P + dP$ est dans le cas du niveau $v = 0$ d'un oscillateur harmonique⁽⁹⁾

$$\mathcal{P}(R,P)dRdP = \frac{2}{h} \exp(-R^2 a^{-2} - P^2 a^2 \mu^2) dRdP \quad (I.16)$$

où a est l'amplitude de vibration de l'oscillateur.

FAYARD et al.⁽⁸⁾ admettent que lorsque l'électron s'attache à la cible, R et P sont conservés et que l'énergie totale du système, juste après la transition électronique, est la somme de l'énergie potentielle $V(R)$ et de l'énergie cinétique $P^2/2\mu$.

Les molécules AB^- se dissocient ensuite classiquement. La moitié d'entre elles possèdent une vitesse positive et vont se dissocier de R à l'infini. Les autres possèdent une vitesse négative et vont d'abord évoluer de R à R_E , pour se dissocier ensuite de R_E à l'infini.

L'expression classique de la section efficace est alors :

$$\sigma_c(E) = \int_{R_E}^{\infty} dR \mathcal{P}(R, P(R, E)) \left[\exp[-\rho^+(R, E)] + \exp[-\rho^-(R, E)] \right] \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_R \quad (I.17)$$

où

$$P = \left[2\mu [E - V_f(R)] \right]^{1/2} \quad \text{et}$$

$$\rho = \int dt \frac{\dot{V}(R)}{\mu} .$$

Pour ρ^+ l'intégration est effectuée de R à l'infini, pour ρ^- elle est effectuée de R à R_E puis de R_E à l'infini.

Les grandeurs ρ^+ et ρ^- sont des généralisations de la grandeur ρ introduite par O'MALLEY et donnée par l'expression (I.13). Cette dernière expression admet implicitement que les noyaux possèdent une vitesse nulle au moment de la transition. Le calcul de la section efficace à partir de l'équation (I.17) a été comparé à celui obtenu à partir de l'équation (I.11) en prenant pour $V_f(R)$, partie réelle du potentiel de l'ion négatif transitoire, diverses courbes représentées sur la figure I.3.

Sur cette figure, la courbe I est entièrement répulsive. L'état $^2\Sigma_g^+$ de H_2^- est un exemple de ce type de courbe. Les courbes II et III sont des courbes de potentiel présentant un minimum peu profond dans la zone de FRANCK-CONDON. Les états 2A_1 de $H_2O^-(10)$ et $H_2S^-(11)$ sont des exemples de ce type de courbe.

$\Gamma(R)$ a été mis sous la forme paramétrique⁽¹²⁾

$$\Gamma(R) = \Gamma_m \left(\frac{R_c - R}{R_c - R_o} \right)^\beta \quad \text{pour } R < R_c$$

$$\Gamma(R) = 0 \quad \text{pour } R \geq R_c$$

β a été fixé à 0,5 et R_c à 1,2 Å.

R_o est la distance internucléaire de la cible = 1,062 Å.

Le résultat du calcul est présenté sur la figure (I.4). L'accord entre les deux méthodes est bon quand Γ_m est compris entre 0,2 et 0,5 eV (Fig.I.4.a). Si on continue à augmenter Γ_m , un désaccord systématique apparaît (Fig.I.4.b).

I.A.4. Effets isotopiques dans l'attachement dissociatif

Dans l'expression (I.14), le facteur $\mu^{1/2}$ est commun à tous les termes de l'exposant. Cette expression peut donc s'écrire :

$$\sigma_{v=0}(E) = \mu^{1/4} a(R_E) \exp \left[\mu^{1/2} b(R_E) \right] \quad (I.18)$$

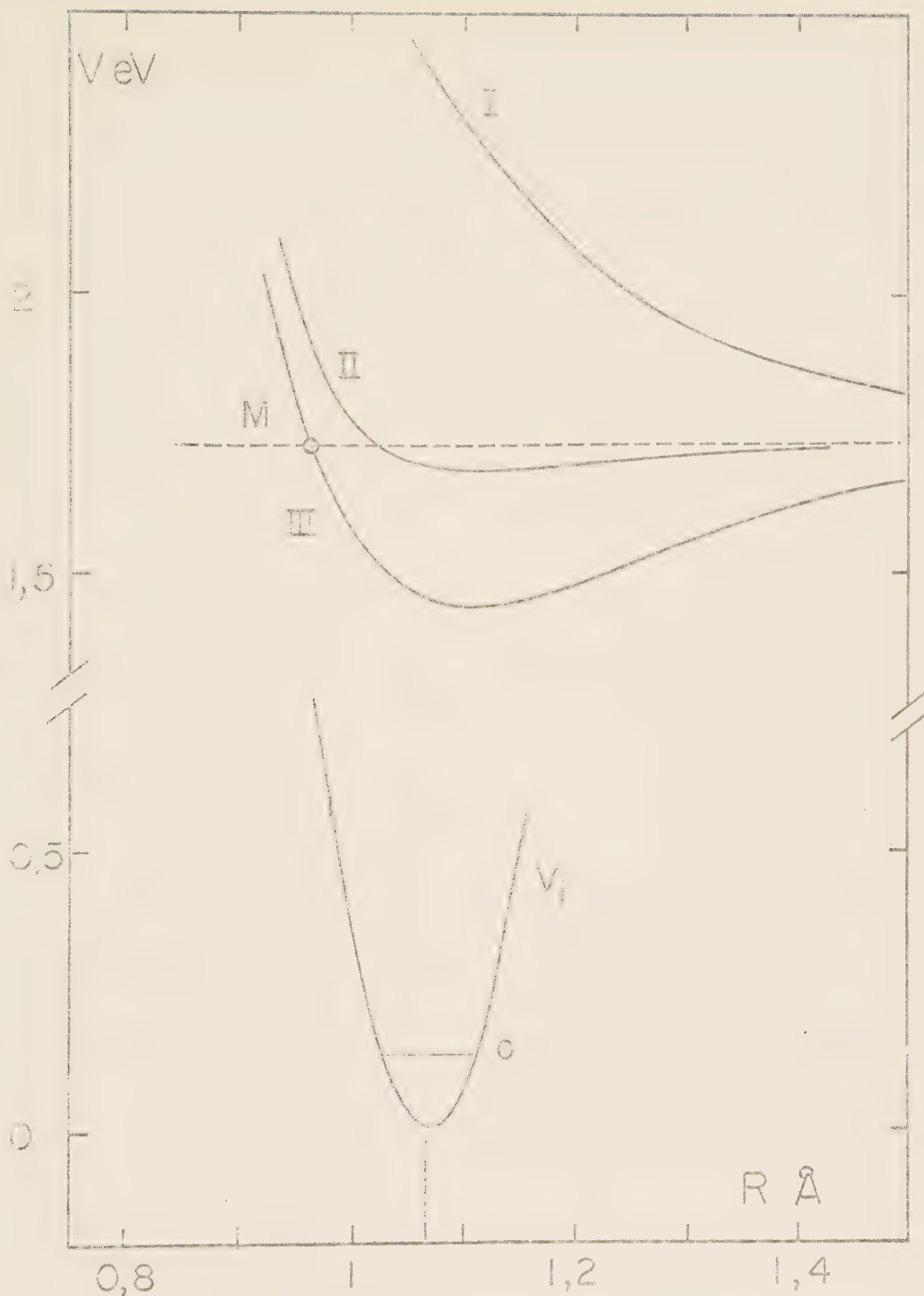


figure I.3. : Courbes de potentiel type utilisées

Pour l'état initial on a choisi un potentiel harmonique. La distance d'équilibre, $R_e = 1,062$ et la masse réduite $\mu = 7,4688$, ont été choisies en vue d'application à NO^+ .

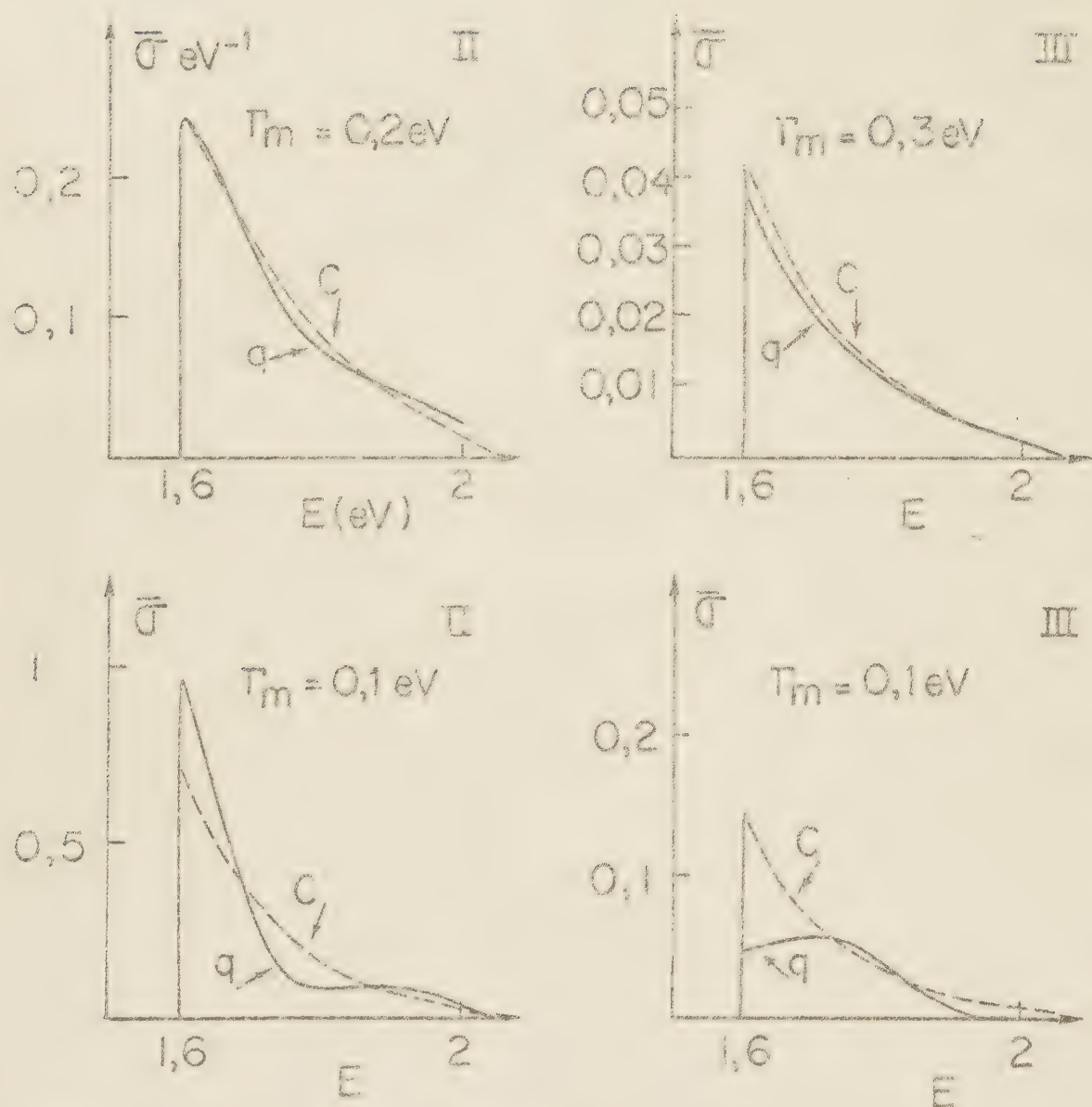


figure I.4.a. : Section efficace en fonction de E :

Les chiffres romains désignent les courbes de la figure I.3.

q : calcul quantique, équation (I.11)

c : calcul classique équation (I.17)

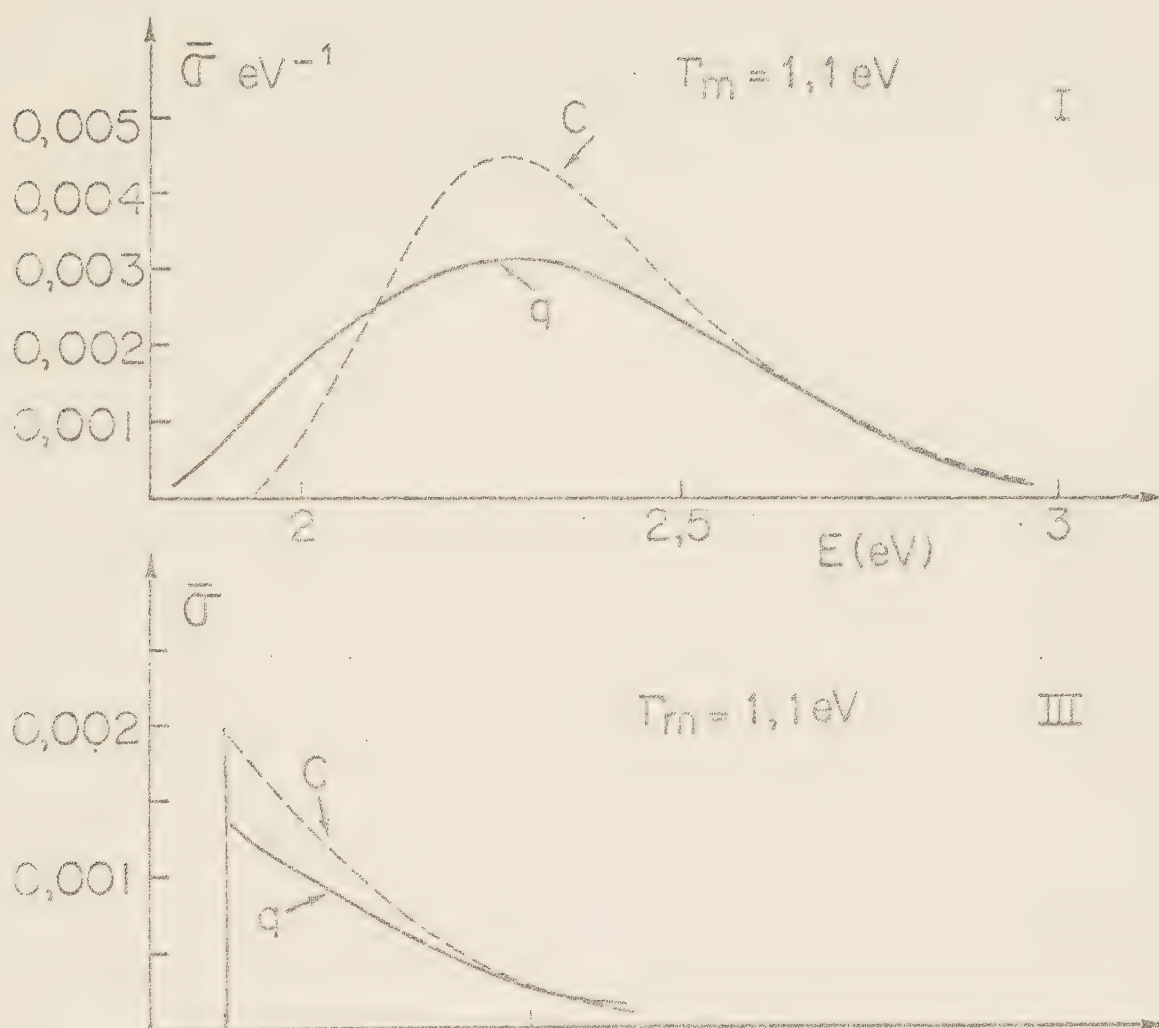


figure I.4.b. : Section efficace en fonction de E quand la partie imaginaire du potentiel complexe est grande. Les chiffres romains désignent les courbes de la figure I.3.

Dans (I.18) le facteur preexponentiel $a(R_E)$ varie peu avec E . Le maximum de la courbe d'ionisation se produira donc quand l'exposant sera maximum. Ainsi l'énergie du maximum sera indépendante de la masse, mais la valeur de la section efficace dépendra de la masse.

La valeur de la section efficace au maximum sera ainsi différente pour une molécule légère et son homologue deutérée.

Deux facteurs interviennent dans l'effet isotopique :

- Dans l'expression de la section efficace intervient la fonction d'onde vibrationnelle de l'état initial. Cette fonction d'onde est moins étendue dans l'espace pour l'isotope lourd que pour le léger. Donc l'amplitude du pic de la fonction d'onde normalisée sera plus grande pour l'isotope lourd que le léger : c'est la cause du facteur $\mu^{1/4}$ qui apparaît au début du deuxième membre de (I.18). Ainsi au maximum du pic, la section efficace de formation de l'ion négatif transitoire sera plus grande pour l'isotope lourd.

- Une fois l'ion négatif transitoire formé, l'isotope lourd atteindra, au bout d'un temps plus long que le léger, la région où la rééjection de l'électron est énergétiquement impossible. Donc la probabilité de perdre l'électron par autodétachement sera augmentée pour l'isotope lourd.

Ces deux facteurs influent en sens inverse et il sera donc impossible de prévoir les effets isotopiques.

I.B. PRINCIPAUX TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'ATTACHEMENT ELEC- TRONIQUE DISSOCIATIF

L'attachement dissociatif a été étudié par différents auteurs sur de nombreuses molécules diatomiques ou polyatomiques.

Nous rappelons les résultats obtenus sur CO ; H_2O ; H_2 , HD , D_2 ; CH_4 , CD_4 ; NH_3 , ND_3 ; O_2 et enfin N_2O .

I.B.1. Attachement dissociatif sur CO

L'étude la plus récente et aussi la plus fine est celle de A.STAMATOVIC et G.J.SCHULZ⁽¹³⁾ faite à l'aide d'un spectromètre de masse quadrupolaire. Le faisceau d'électrons utilisé est produit par un monochromateur trochoïdal. La largeur de la distribution en énergie est de 70 meV. La figure (I.5) représente le courant d'ions O^-/CO , en fonction de l'énergie des électrons, obtenu par les différents auteurs^{(13),(14),(15)}.

Nous voyons sur la courbe obtenue par (13) l'apparition à 10,88 eV d'ions O^- par le processus



La section efficace pour ce processus est estimée à $9,5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$.

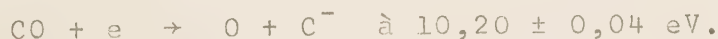
Le seuil du processus



$9,65 \pm 0,04 \text{ eV}$. C'est un processus à seuil vertical.

La section efficace de ce processus est de $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$.

La nouveauté de l'expérience de STAMATOVIC et SCHULZ est d'avoir mis en évidence la formation d'ions C^- par le processus



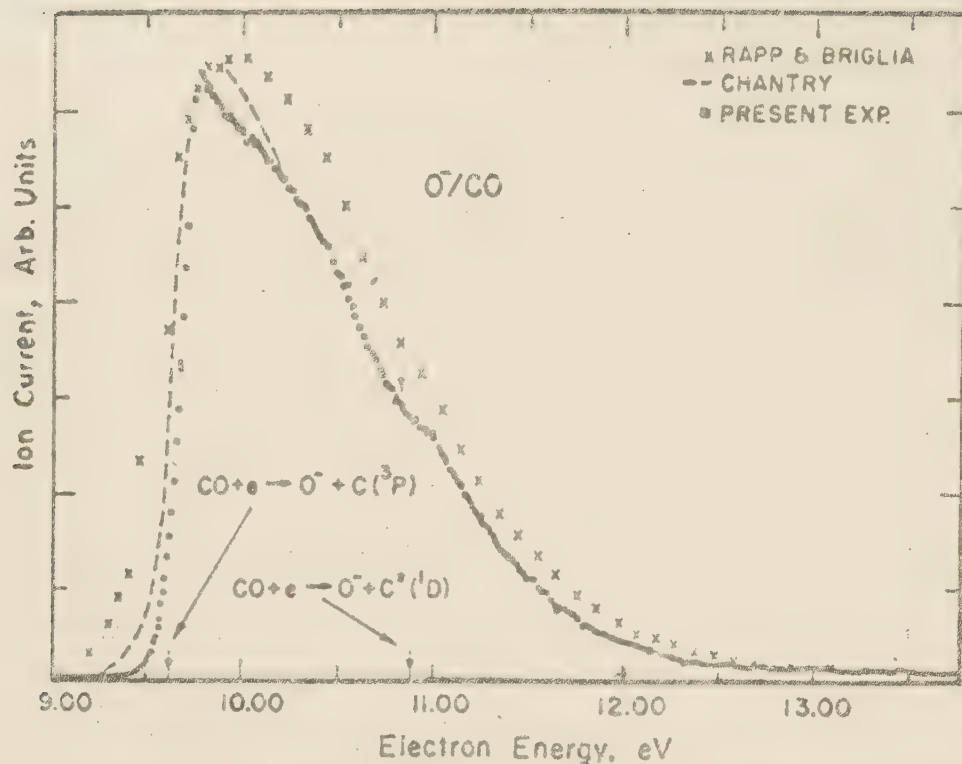


figure I.5. : Formation des ions O^-/CO par impact électronique. Toutes les courbes ont été normalisées à leur pic. Les flèches indiquent les seuils théoriques des processus.

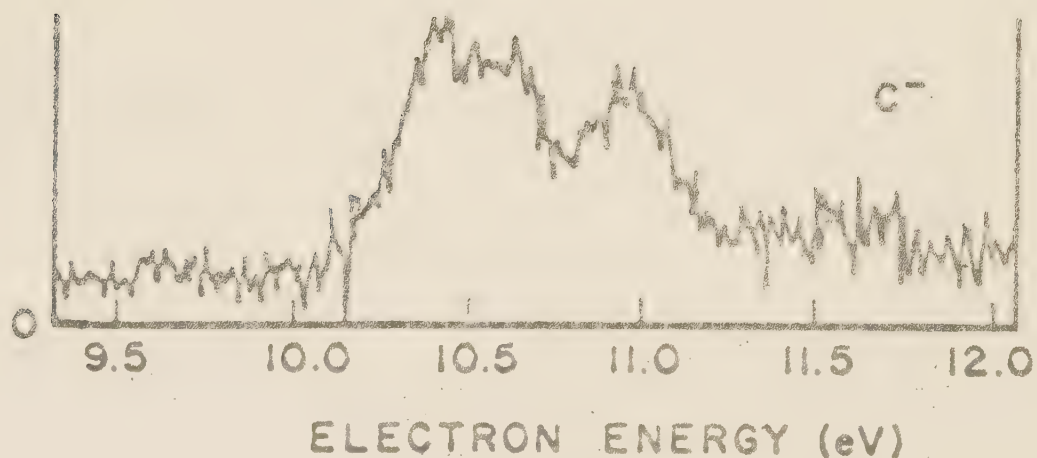


figure I.6. : Formation des ions C^-/CO par impact électronique. (réf. 13)

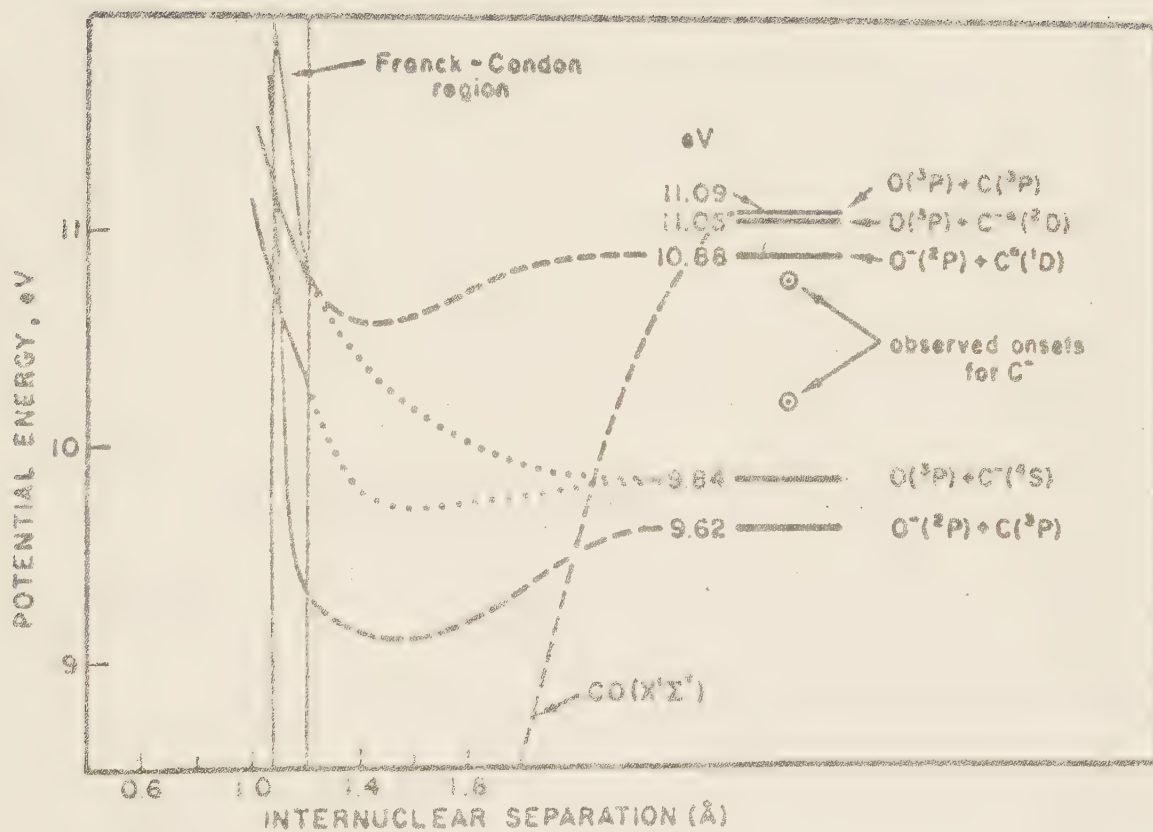


figure I.7. : Diagramme d'énergie potentielle pour CO^{-} (réf.13)

Un premier maximum est observé à 10,4 eV et un deuxième à 10,9 eV (Fig.I.6).

La section efficace de formation des ions C^- à 10,4 eV est estimée à $(6 \pm 1,5)10^{-23} \text{ cm}^2$.

SCHULZ et STAMATOVIC ont proposé un diagramme d'énergie potentielle pour l'ion CO^- , (Fig.17), en se basant sur les suggestions de CHANTRY⁽¹⁴⁾. Cette figure a été obtenue en utilisant les données :

$$D(C-O)^{(16)} = 11,09 \text{ eV}$$

$$A.E(O)^{(17)} = 1,465 \text{ eV}$$

$$A.E(C)^{(18)} = 1,25 \text{ eV}$$

I.B.2. Attachement dissociatif sur H_2O

G.J.SCHULZ⁽¹⁹⁾ a étudié la formation d'ions négatifs dans H_2O avec un appareil à ionisation totale.

La courbe d'ionisation (Fig.I.8) présente 3 pics à 6,5 ; 8,8 et 12 eV. Les deux premiers pics contiennent les ions H^- et O^- , le troisième pic est dû aux ions O^- .

SCHULZ mesure l'énergie cinétique des ions H^- formés à différentes valeurs de l'énergie des électrons incidents.

Il constate que les points représentant l'énergie cinétique des ions H^- en fonction de l'énergie des électrons, dans le domaine d'énergie des 2 pics H^- , s'alignent sur une droite unique de pente 17/18. Nous discuterons dans le chapitre III la signification de ce type de résultat. Cette expérience montre que la même espèce d'ions H^- est formée par attachement dissociatif sur H_2O et que les deux états de l'ion H_2O^- intervenant dans ces processus ont la même limite de dissociation.

SCHULZ n'observe pas d'ions OH^- . Ce résultat est en apparente contradiction avec les travaux théoriques de CLAYDON, SEGAL et TAYLOR⁽¹⁰⁾ qui ont prévu un état de H_2O^- (l'état 2A_1) corrélié à $OH^- + H$ (Fig.I.9).

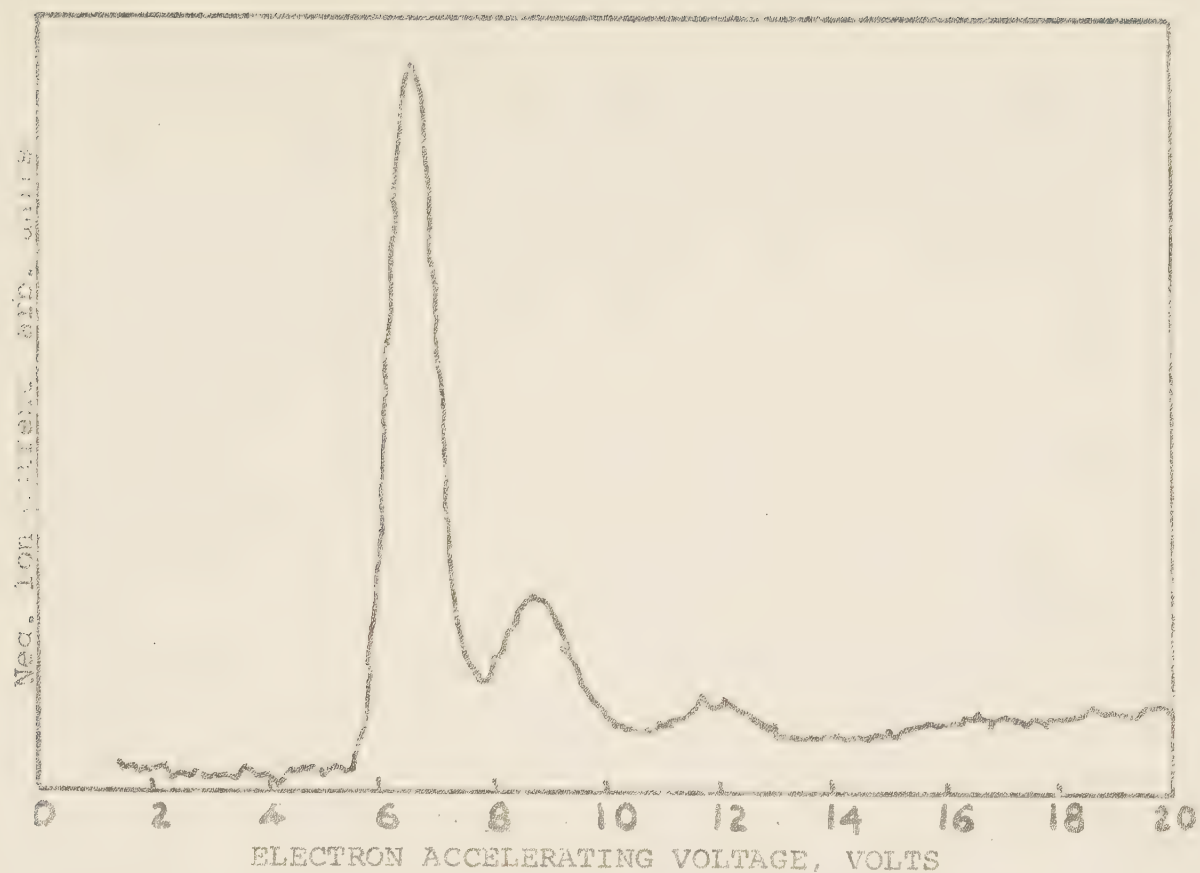


figure I.8. : Formation des ions négatifs dans H_2O (réf.19)

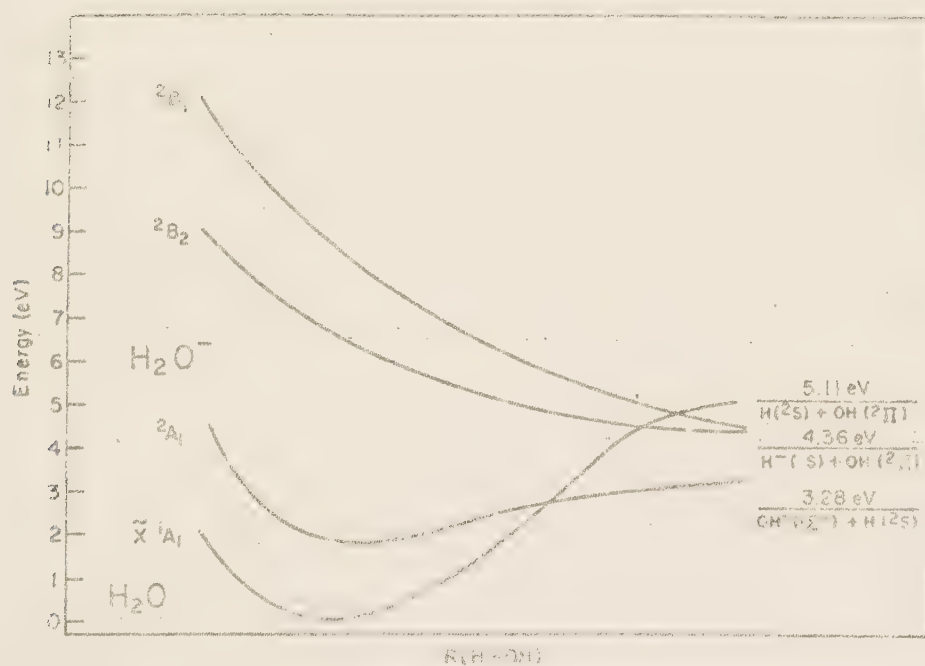


figure I.9. : Courbes qualitatives de dissociation pour les états de H_2O^- le long de $R(H-OH)$, (réf.10).

Ces auteurs suggèrent pour expliquer ce résultat expérimental que l'état 2A_1 de H_2O^- ne peut conduire à la formation d'ions OH^- car les transitions obéissant au principe de FRANCK-CONDON, l'excitent en-dessous de sa limite de dissociation.

Dans une telle hypothèse, on devrait pouvoir mettre en évidence cet état en étudiant les électrons qu'il réémet. Cette étude faite par nous, par la méthode des électrons piégés, n'a pas permis de révéler l'existence d'un état de H_2O^- à basse énergie. Dans la molécule homologue H_2S , que nous avons étudiée (chapitre III), les ions HS^- sont formés abondamment.

I.S.BUCHEL'NICKOVA⁽²⁰⁾ a mesuré la section efficace de formation des ions négatifs dans H_2O à 6,5 et 8,8 eV. Elle obtient respectivement $(4,8 \pm 1,5)$ et $(1,3 \pm 0,1)10^{-18} \text{ cm}^2$.

M.TRONC⁽²¹⁾ a mesuré les effets isotopiques pour la formation des ions H^- et D^- par attachement dissociatif sur H_2O , HDO et D_2O . Il obtient :

$$\sigma(H^-/H_2O)/\sigma(H^-/HDO) = 0,72 \pm 0,04$$

$$\sigma(H^-/H_2O)/\sigma(D^-/D_2O) = 1,25 \pm 0,06$$

$$1,20^{(22)}$$

$$\sigma(H^-/H_2O)/\sigma(D^-/HDO) = 2,56 \pm 0,15$$

I.B.3. Attachement dissociatif sur H_2 , HD et D_2

a) Attachement à basse énergie

La figure (I.10) représente le courant d'ions H^-/H_2 , en fonction de l'énergie des électrons, obtenu à l'aide d'un spectromètre de masse par SCHULZ et ASUNDI⁽²³⁾.

Le potentiel d'apparition des ions H^- est de 3,73 eV et le maximum du pic à 375 eV. C'est un processus à seuil vertical.

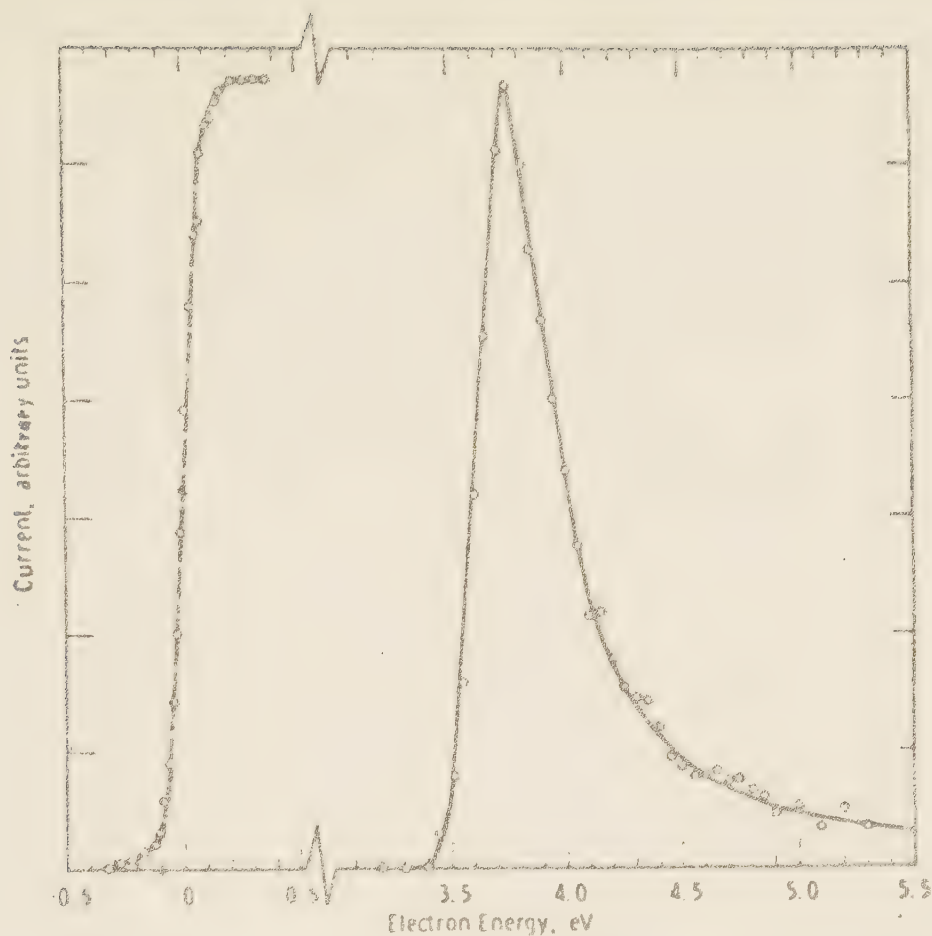


figure I.10. : Formation des ions H^-/H_2 par impact électronique à basse énergie (réf. 23).

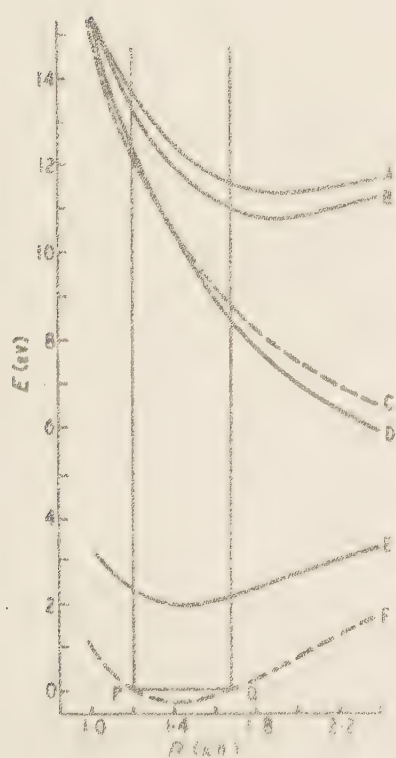


figure I.11. : Courbes d'énergie potentielle des états résonants H_2^- (trait plein) et de quelques états H_2 (tirets).

- A, $(\text{C } ^1\Pi_u)(2p\Pi_u) ^2\Sigma_g^+$;
- B, $(\text{C } ^3\Pi_u)(2p\Pi_u) ^2\Sigma_g^+$;
- C, $(1s\sigma_g)(2p\sigma_u) ^3\Sigma_u^+$;
- D, $(1s\sigma_g)(2p\sigma_u) ^2\Sigma_g^+$;
- E, $(1s\sigma_g)^2(2p\sigma_u) ^2\Sigma_u^+$;
- F, $\text{X } ^1\Sigma_g^+$

(réf. 26).

Ces auteurs ont mesuré $\sigma(\text{H}^-/\text{H}_2)$, $\sigma(\text{D}^-/\text{HD})$ et $\sigma(\text{D}^-/\text{D}_2)$. Ils obtiennent respectivement $1,6 \cdot 10^{-21}$; 10^{-22} et $8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$.

Ces observations expérimentales (seuil vertical et effets isotopiques importants) sont en bon accord avec les points de vue de TAYLOR et HARRIS⁽²⁴⁾ d'une part, et BARDSLEY et al⁽²⁵⁾ d'autre part, qui pensent que c'est l'état résonnant H_2^- de configuration $(1s\sigma_g)^2(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ situé vers 3 eV qui intervient dans la formation des ions H^- à basse énergie (Fig. I.11)⁽²⁶⁾.

Puisque le seuil de formation des ions H^- est à 3,73 eV, on voit sur la figure (I.11) que la transition électronique donnant $\text{H}_2^- \Sigma_u^+$ se fait à gauche de la zone de FRANCK-CONDON, ce qui explique le seuil vertical observé.

La faible durée de vie de la résonance Σ_u^+ , de l'ordre de 10^{-16} sec ⁽²⁵⁾, est responsable des effets isotopiques observés.

b) Attachement vers 10 eV

L'attachement dissociatif dans ce domaine d'énergie a été étudié par D.RAPP, T.E.SHARP et D.D.BRIGLIA⁽²⁷⁾ à l'aide d'un appareil à ionisation totale.

La figure (I.12) représente les courbes d'ionisation de H_2 , HD et D_2 .

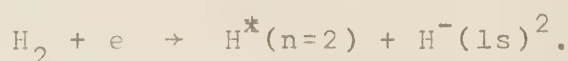
Dans le cas de HD les pics observés contiennent les ions H^- et D^- . Les ions H^- produits entre 8 et 12,5 eV ont environ 3,5 eV d'énergie cinétique.

Ils correspondent au processus :



Les ions formés vers 14 eV n'ont pas d'énergie cinétique.

Ils correspondent au processus :



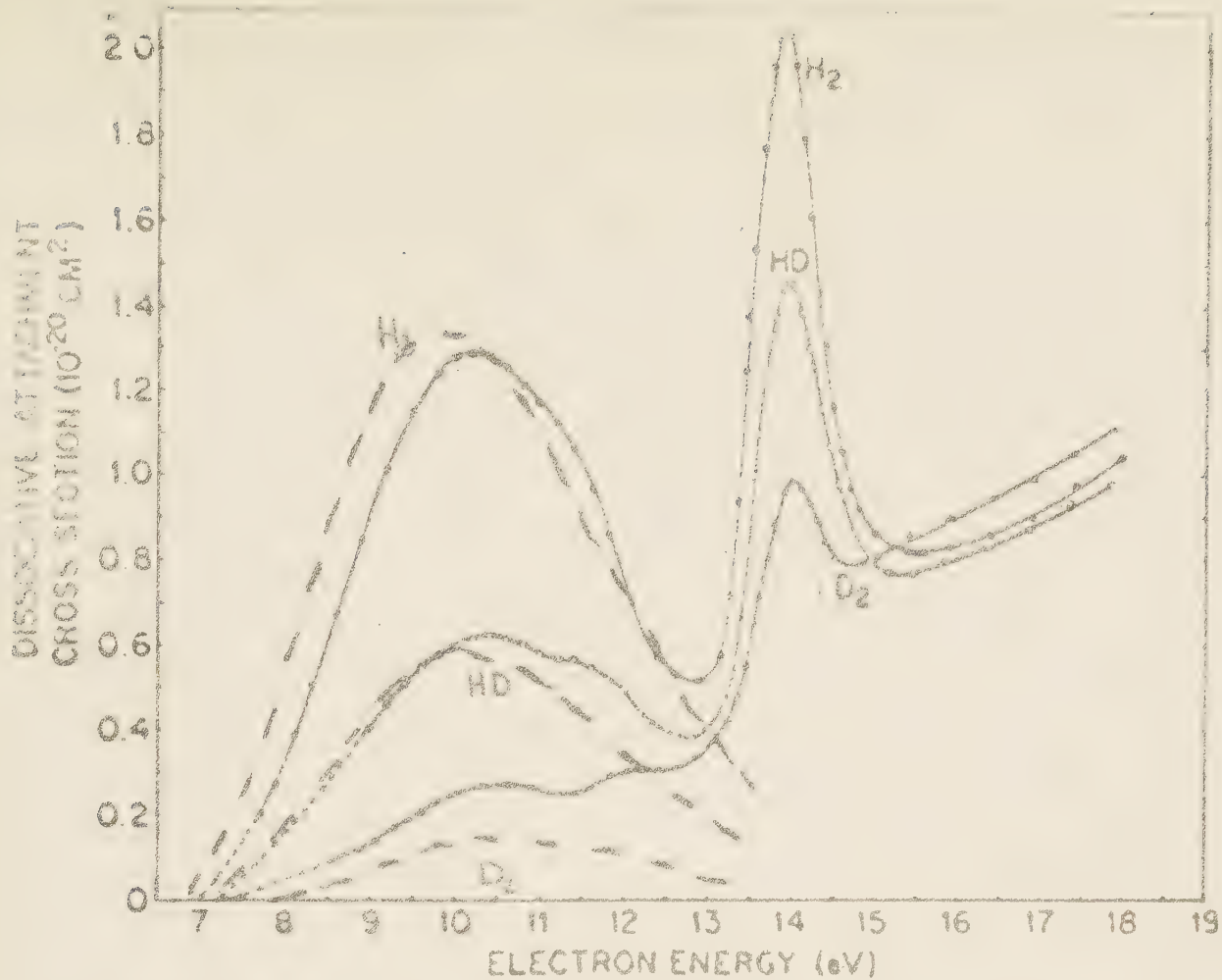


figure I.12. : Section efficace d'attachement dissociatif dans H_2 , HD et D_2 en fonction de l'énergie des électrons. —•—•— réf.27
 — — — réf.28

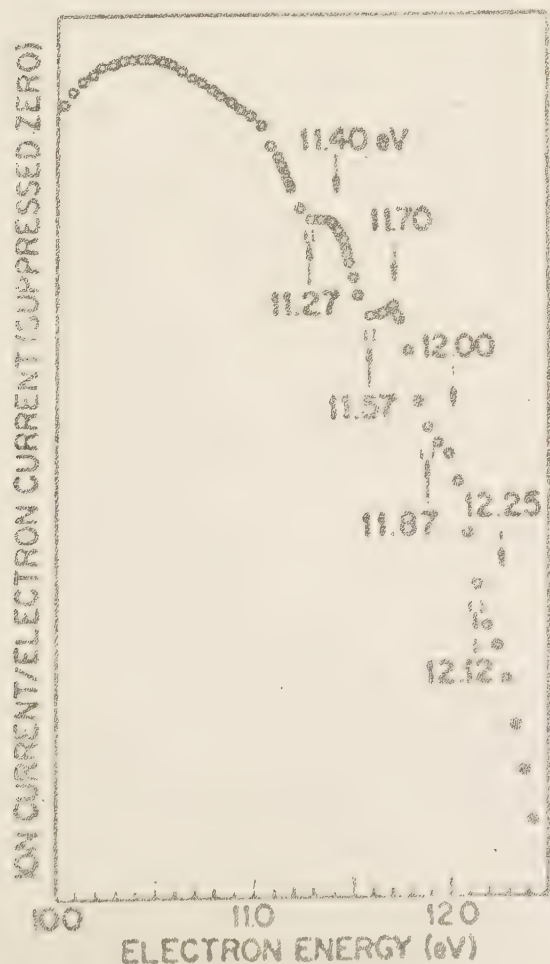


figure I.13. : Structure vibrationnelle dans la section efficace d'attachement dissociatif sur H_2 entre 11 et 12,5 eV.
 (réf. 29)

Sur la figure (I.12) sont représentées en tirets les courbes théoriques de sections efficaces d'attachement sur H_2 , HD et D_2 obtenues par BARDSLEY et al⁽²⁸⁾ en supposant que l'état $^2\Sigma_g^+$ de H_2^- (vers 10 eV) (Fig.I.11) intervient dans le processus entre 8 et 12,5 eV.

En 1967, J.T.DOWELL et T.E.SHARP⁽²⁹⁾ ont observé une structure vibrationnelle dans la section efficace d'attachement dissociatif sur l'hydrogène (Fig.I.13) entre 11 et 12,5 eV. Par l'état $^2\Sigma_g^+$, D sur la figure (I.11), entièrement répulsif, ne présente pas de structure vibrationnelle.

TAYLOR et al⁽²⁶⁾ interprètent cette structure comme une interférence entre $^2\Sigma_g^+$ de H_2^- (vers 10 eV) et les deux autres résonances plus élevées $^2\Sigma_g^+$, A et B sur la figure (I.11), dont les courbes de potentiel sont attractives.

I.B.4. Attachement dissociatif sur CH_4 et CD_4

Les études sur CH_4 et CD_4 ont été faites par T.E.SHARP et J.T.DOWELL⁽³⁰⁾ avec un tube à ionisation totale permettant une analyse en masse.

La courbe d'ionisation de CH_4 entre 8 et 13 eV (Fig. I.14) présente deux pics mal résolus dûs aux ions H^- et aux ions CH_2^- . La courbe d'ionisation de CD_4 ne présente qu'un seul pic dû aux ions D^- .

SHARP et DOWELL ont mesuré un rapport

$$\sigma(H^-/CH_4)/\sigma(D^-/CD_4) \approx 0,8$$

Cet effet isotopique est particulièrement intéressant parce que c'est le seul effet inverse observé dans l'attachement électronique dissociatif.

En prenant pour CH_4 et CD_4 un modèle diatomique ($H-CH_3$) et ($D-CD_3$) on montre que le rapport des sections efficaces mesuré est égal au rapport des masses réduites de CH_4 et CD_4 à la puissance 1/4 (équation I.18).

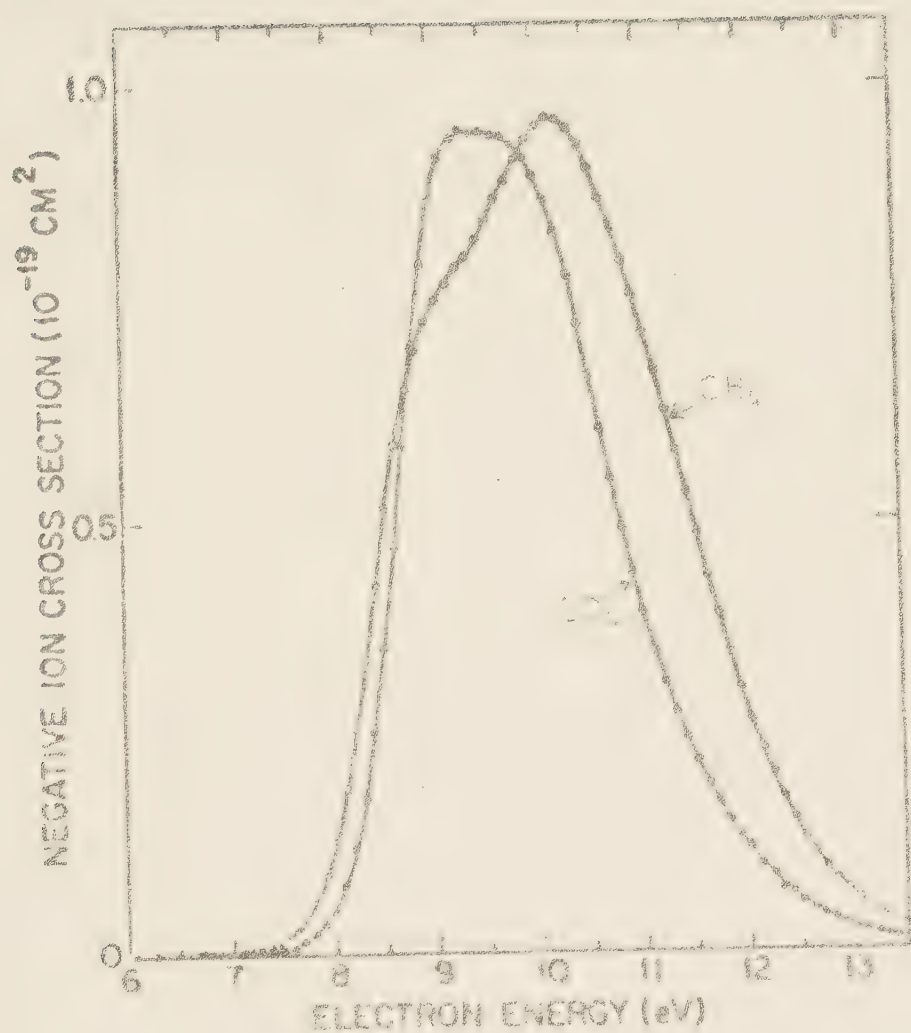


figure 1.14. Section efficace d'attachement dissociatif sur CH_4 et CD_4 en fonction de l'énergie des électrons. (réf. 30)

Ceci indique que l'effet observé est dû à la section efficace de capture de l'électron et non au facteur de survie.

I.B.5. Attachement dissociatif sur NH_3 et ND_3

Les différents processus d'attachement dissociatif sur NH_3 et ND_3 ont été étudiés par SHARP et DOWELL⁽³¹⁾ d'une part, et COMPTON, STOCKDALE et REINHARDT⁽³²⁾ d'autre part.

Les courbes d'ionisation (Fig.I.15) présentent deux pics à 5,65 et 10,5 eV.

Le premier pic contient les ions $\text{H}^- (\text{D}^-)$ et $\text{NH}_2^- (\text{ND}_2^-)$.

Le deuxième pic contient les ions $\text{H}^- (\text{D}^-)$ et une très faible contribution d'ions $\text{NH}_2^- (\text{ND}_2^-)$.

Les sections efficaces mesurées sont :

- à 5,65 eV

$$\sigma(\text{NH}_2^-/\text{NH}_3) = 1,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$$

$$\sigma(\text{H}^-/\text{NH}_3) = 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$$

- à 10,5 eV

$$\sigma(\text{H}^-/\text{NH}_3) = 3,8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$$

$$\sigma(\text{NH}_2^-/\text{NH}_3) = 4,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

SHARP et DOWELL ont mesuré les effets isotopiques :

- à 5,65 eV

$$\sigma(\text{NH}_2^-)/\sigma(\text{ND}_2^-) = 1,32$$

- à 10,5 eV

$$\sigma(\text{NH}_2^-)/\sigma(\text{ND}_2^-) = 1,5$$

et

$$\sigma(\text{H}^-/\text{NH}_3)/\sigma(\text{D}^-/\text{ND}_3) = 1,12.$$

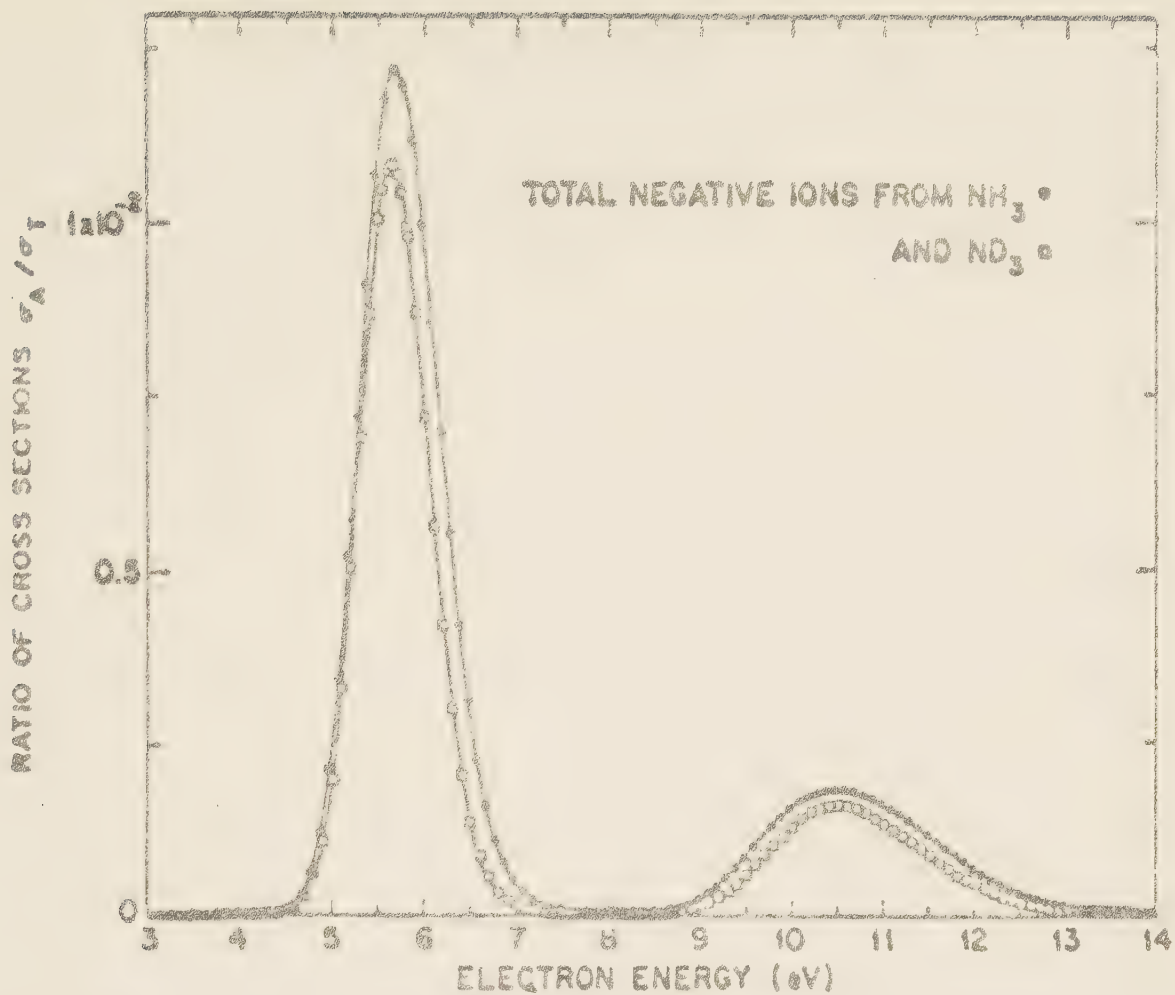


Figure 1.15. : Formation des ions négatifs dans NH_3 et ND_3 . En ordonnée est porté le rapport entre le courant d'ions négatif et le courant total d'ions positifs à 85 eV. (réf. 31)

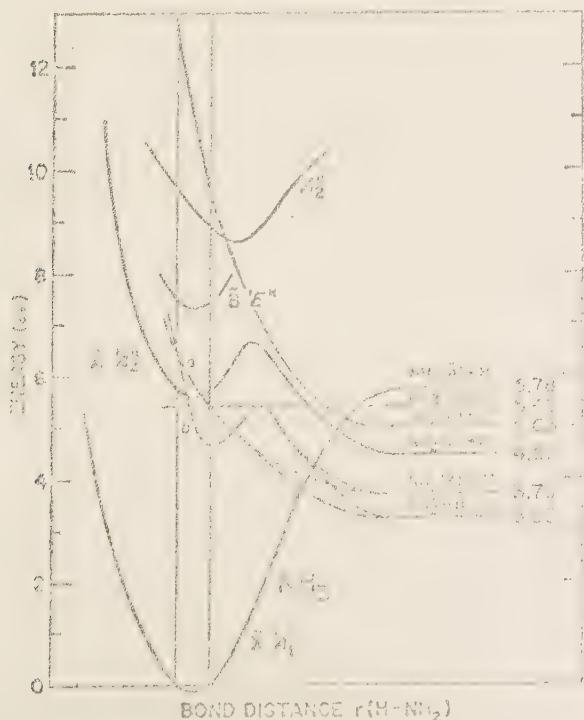


Figure 1.16.
Diagramme d'énergie potentielle pour NH_3 (trait plein) et NH_3^- (tiret) . (réf. 31)

Ils n'observent pas d'effet isotopique pour le processus donnant $H^-(D^-)$ à 5,65 eV.

De la mesure du potentiel d'apparition des ions formés dans NH_3 et de la mesure de leur énergie cinétique, SHARP et DOWELL déduisent :

- qu'à 10,5 eV les fragments prédominants sont



- qu'à 5,65 eV les fragments $H^- + NH_2$ et $NH_2^- + H$ sont formés à l'état fondamental avec de l'énergie cinétique (1,8 eV environ pour les ions H^-).

De plus, en comparant le pic d'ions O^-/CO à 9,65 eV et le pic à 5,65 eV, ces auteurs concluent à un seuil vertical pour ce dernier.

Ainsi ils proposent un diagramme d'énergie potentielle pour NH_3^- (Fig.I.16). Sur cette courbe ils présentent deux courbes de potentiel possibles conduisant au pic à 5,65 eV :

- La courbe (a) avec une pente peu prononcée dans la zone de FRANCK-CONDON afin de reproduire la largeur expérimentale du pic
- La courbe (b) qui présente une bosse.

Les ions n'apparaîtront que pour des énergies supérieures à l'énergie du maximum de cette bosse. La largeur du pic sera alors déterminée par la réflexion du niveau de vibration fondamental sur la partie de la courbe (b) pouvant conduire aux ions négatifs.

I.B.6. Attachement dissociatif sur O_2

a) Attachement à température ordinaire

L'attachement dissociatif sur O_2 à température ordinaire a été étudié par de nombreux auteurs^{(15),(33),(34),(20)}.

La figure (I.17) représente la courbe $\sigma(O^-/O_2)$ en fonction de l'énergie des électrons obtenue par (33).

Les résultats obtenus par les différents auteurs sont en bon accord. Le seuil de formation des ions O^- est à $4,4 \pm 0,1$ eV et le maximum du pic d'attachement est à 6,7 eV.

Les valeurs de la section efficace au maximum du pic obtenues par les différents auteurs sont rassemblées dans le tableau 1.

σ à 6,7 eV	Réf.
$1,28 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$	(33)
1,41 "	(15)
1,30 "	(34)
1,30 "	(20)

Tableau 1

b) Attachement en fonction de la température

FITE et BRACKMANN⁽³⁵⁾ furent les premiers à observer que la température de l'oxygène avait un très gros effet sur la forme et la valeur de la section efficace d'attachement.

Sur la figure (I.18) sont représentées les sections efficaces d'attachement obtenues par ces auteurs à différentes températures. Les valeurs absolues des sections efficaces ont été calculées par normalisation, en prenant la valeur de (33) pour la section efficace, au maximum, à température ambiante.



Figure 1.17.

Section efficace relative d'attachement dissociatif dans O_2 , à température ordinaire, en fonction de l'énergie des électrons (réf. 33).

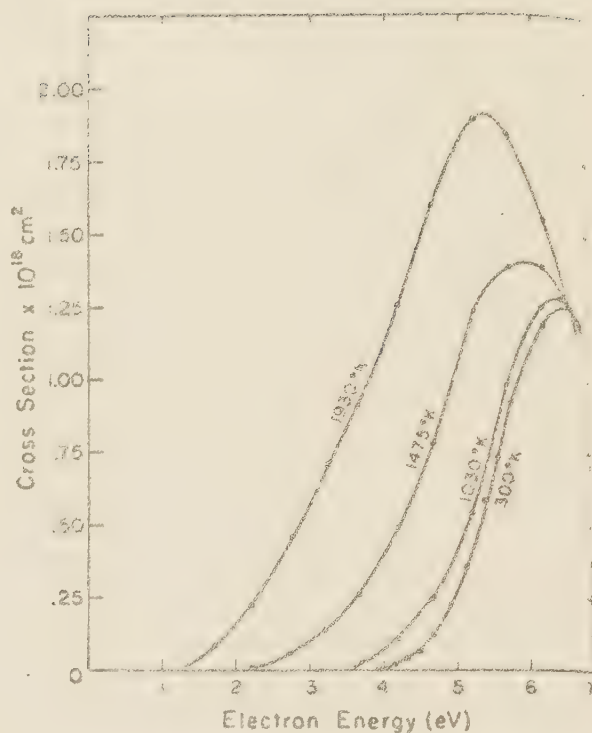


figure 1.18.

Section efficace totale d'attachement dissociatif dans O_2 en fonction de l'énergie des électrons à 300, 1030, 1475, 1930 °K (réf. 35).

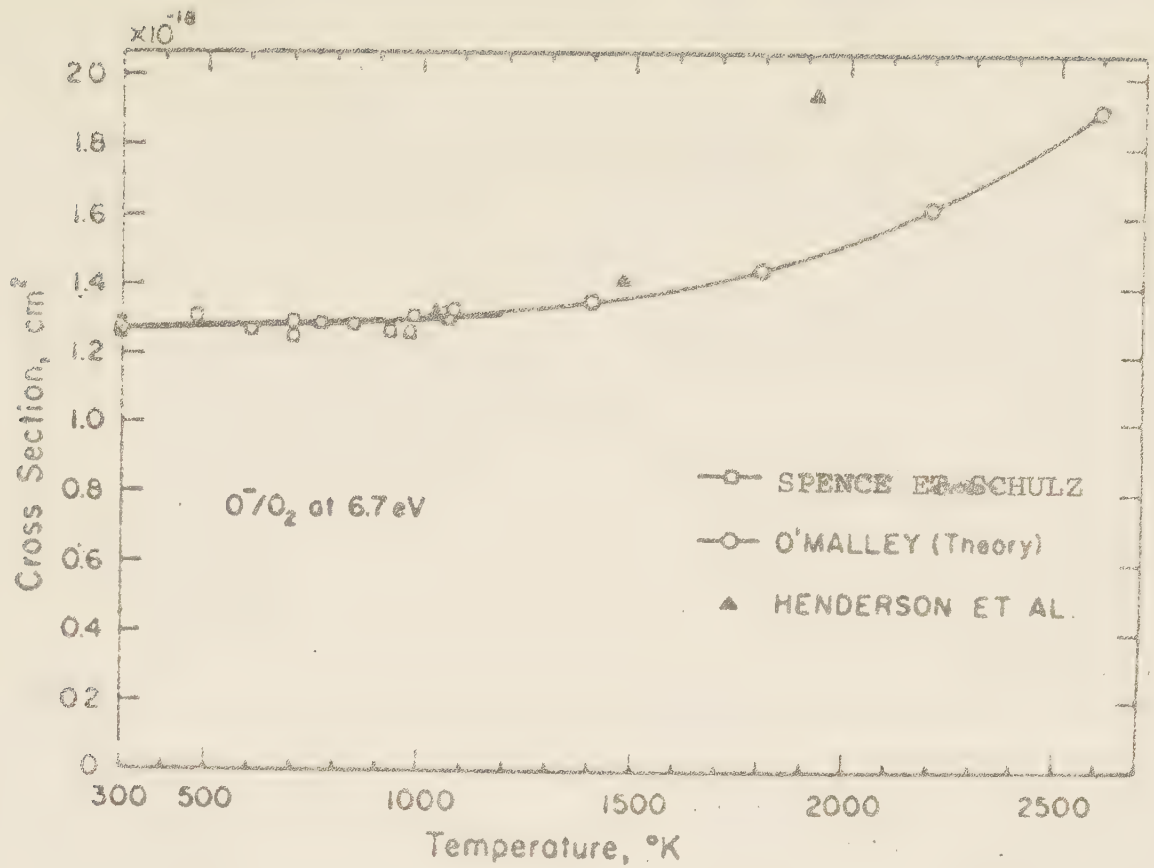


figure I.19. : Variation de la section efficace de formation des ions O^-/O_2 à 6,7 eV en fonction de la température.

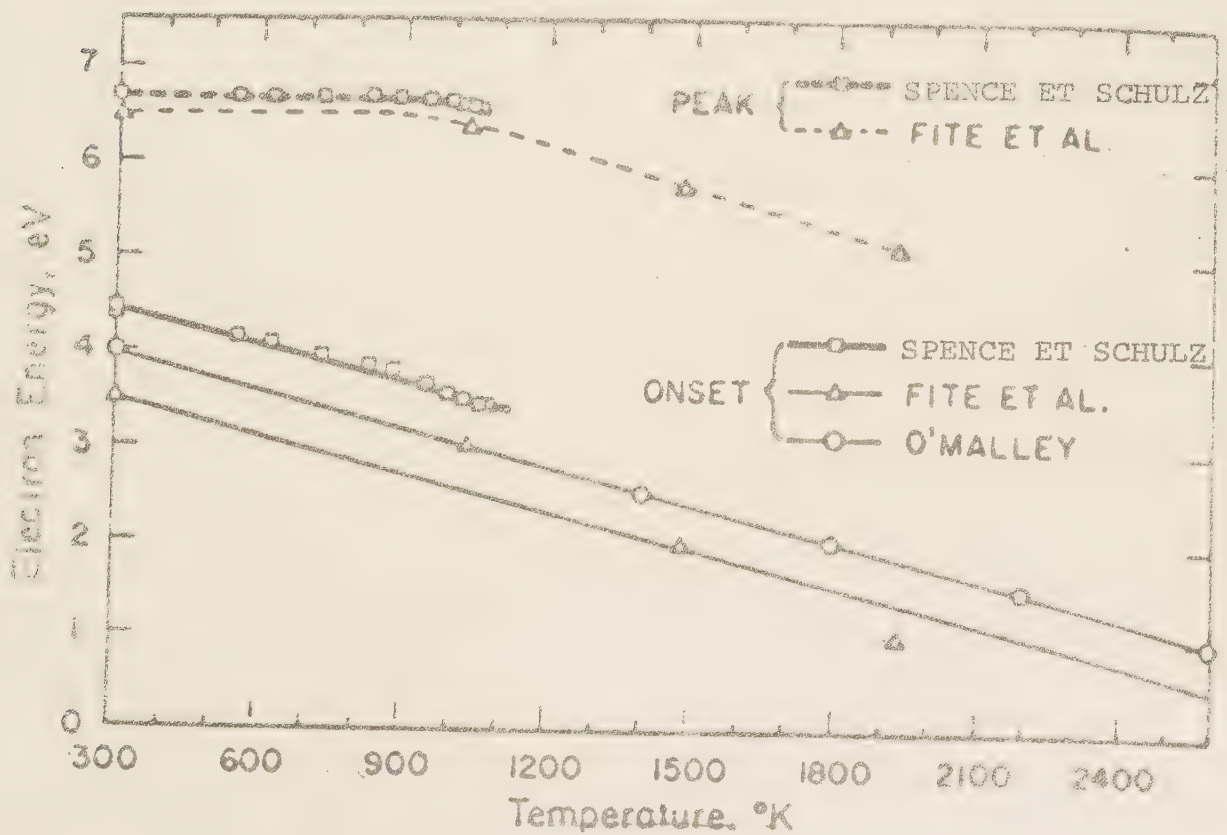


figure I.20. : Energies du seuil et du maximum de la section efficace de formation des ions O^-/O_2 en fonction de la température.

Depuis, l'influence de la température a été étudiée par HENDERSON, FITE et BRACKMANN⁽³⁶⁾ et par SPENCE et SCHULZ⁽³⁷⁾.

De l'observation de la figure (I.18), il découle que la température influe sur la valeur absolue de la section efficace, sur la position du maximum du pic d'attachement et sur le seuil d'apparition des ions O^-/O_2 .

Nous avons représenté sur les figures (I.19 et (I.20) les variations de ces grandeurs, avec la température, obtenues expérimentalement par (36 et 37) et aussi les courbes théoriques obtenues par T.F.O'MALLEY⁽¹²⁾.

L'expression de la section efficace que nous avons donnée précédemment (éq.I.12) ne tient pas compte de la température. O'MALLEY inclut l'effet de température de la façon suivante : il suppose qu'à la température T la population des états vibrationnels (v) et rotationnels (r) de la cible O_2 , est décrite par une distribution de MAXWELL. La section efficace $\sigma(T,E)$ est alors la moyenne de BOLTZMANN des sections efficaces $\sigma_{v,r}(E)$ de chaque état individuellement excité. Ainsi :

$$\sigma(T,E) = \sum_{v=v_{\min}}^{\infty} \sum_{r=r_{\min}}^{\infty} N e^{-(E_v+E_r)/KT} \sigma_{v,r}(E), \quad (I.19)$$

où N est le facteur de normalisation de BOLTZMANN

$r_{\min}$ et $v_{\min}$ sont déterminés par la condition

$$E + E_v + E_r \geq 3,6 \text{ eV} \quad (\text{seuil théorique des ions } O^-).$$

$\sigma_{v,r}(E)$ est totalement déterminée par la connaissance d'une part des courbes de potentiel de l'oxygène, à l'état initial V_i et à l'état final V_f , et d'autre part par la connaissance de Γ_a . Les courbes $V_i(R)$ pour O_2 étant connues, O'MALLEY a calculé $V_f(R)$ et Γ_a de façon à reproduire la valeur de la section efficace à température ordinaire donnée par (33) à 6,7 eV et l'élargissement du pic de section efficace observé par FITE et al.

Avec les paramètres obtenus, O'MALLEY calcule les sections efficaces pour des températures allant jusque vers 2500°K.

Comme on le voit sur les figures (I.19) et (I.20), les résultats théoriques sont en excellent accord avec ceux, expérimentaux, de (36) et (37).

Pour comprendre l'influence des différents paramètres intervenant dans son travail, O'MALLEY calcule la courbe $\sigma(O^-/O_2)$ à 2100°K en faisant 5 approximations successives figure (I.21) (sur cette figure on ne représente que la forme des pics, leur hauteur étant normalisée à 1) :

- La courbe (a) est obtenue en posant $v = r = \rho = 0$. Ceci correspond à la section efficace à basse température sans tenir compte du facteur de survie.

- En introduisant la contribution des états vibrationnellement excités, O'MALLEY obtient une courbe considérablement élargie (b).

- En tenant compte du facteur de survie $e^{-\rho(E)}$, la courbe (b) est fortement déplacée (c), tandis que la courbe (a) l'est peu (c'). Ainsi la différence entre les courbes (c) et (c') est entièrement due à l'effet de la température. Si $\rho(E)$ varierait très peu avec E, les courbes (a) et (b) décriraient l'effet de la température : (a) serait élargie mais non déplacée.

- La courbe (d) est obtenue à partir de la courbe (c) en tenant compte de l'excitation rotationnelle.

- La courbe (e) est obtenue en tenant compte de l'élargissement de la distribution du faisceau d'électrons par la température.

Nous voyons que les déplacements causés par ces deux derniers effets sont très faibles. Ces deux effets ont une importance négligeable comparée à l'effet de l'excitation vibrationnelle.

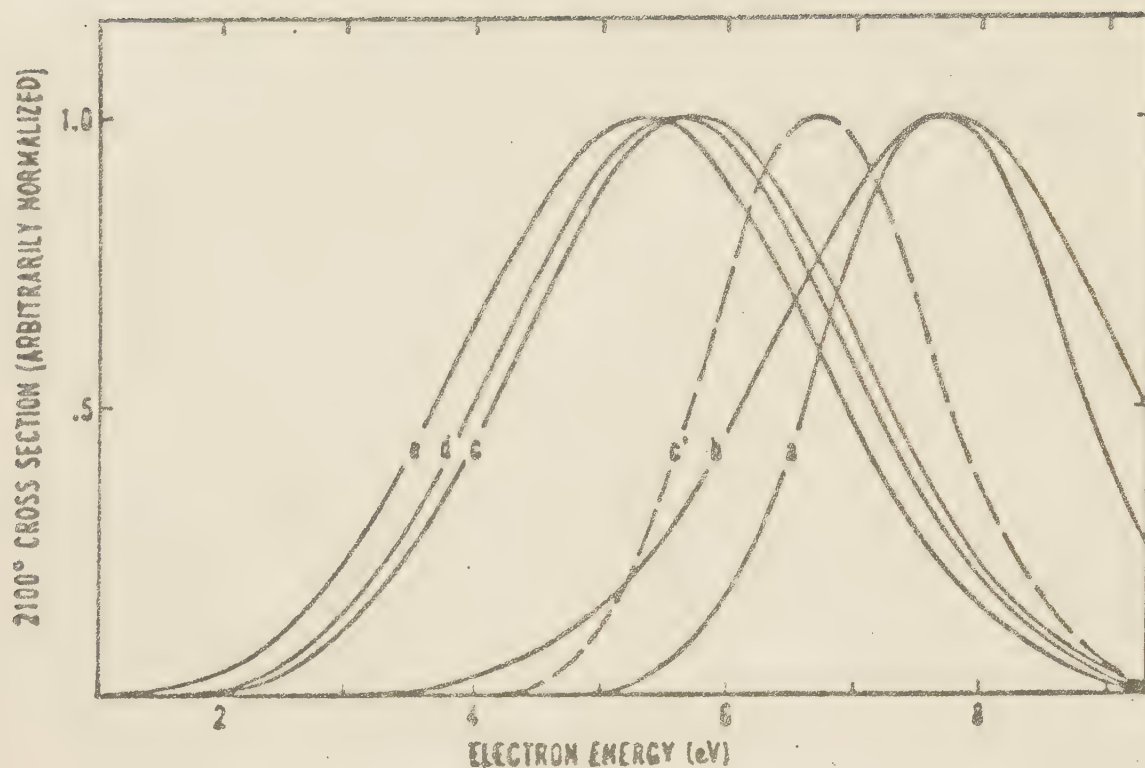


figure I.21. : Section efficace d'attachement dissociatif dans O_2 à 2100° en fonction de l'énergie des électrons :

a : $v = r = = 0$

b tient compte des états vibrationnels excités.

c est obtenue à partir de b en tenant compte du facteur de survie.

e et d sont obtenues à partir de c en tenant compte de l'excitation vibrationnelle et de l'élargissement de la distribution du faisceau d'électrons par la température (réf. 12).

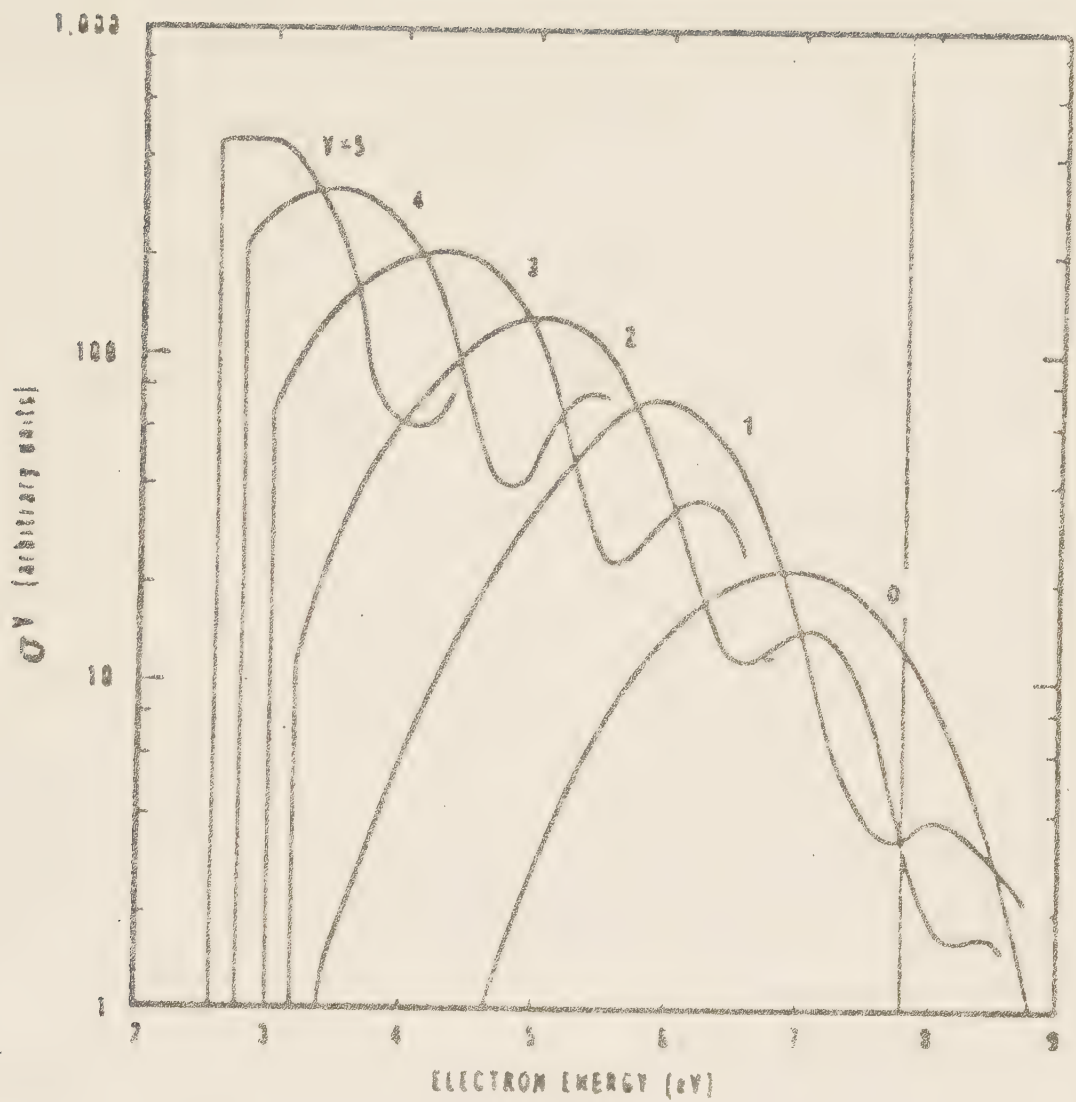


figure I.22. : Sections efficaces individuelles σ_v (v variant de 0 à 5) de formation des ions O^-/O_2^- en fonction de l'énergie des électrons (réf. 12).

O'MALLEY a analysé son calcul d'un autre point de vue. Il a calculé les sections efficaces individuelles σ_v pour v variant de 0 à 5, figure (I.22). Nous voyons sur cette figure que les différentes courbes σ_v présentent une cassure nette pour des énergies égales à E , définies par

$$E + E_v = 3,6 \text{ eV}$$

La moyenne de BOLTZMANN de ces sections efficaces et des sections efficaces σ_v correspondant à des niveaux v supérieurs reproduit l'influence de la température sur les courbes $\sigma(T, E)$.

Lorsque v augmente, cela se traduit par un déplacement vers la gauche et par une augmentation de la section efficace σ_v . Ces deux effets sont dûs à la variation du facteur de survie avec l'énergie des électrons.

Ainsi, les courbes de la figure (I.22) expliquent bien les observations expérimentales (Fig. I.18).

La conclusion importante de ces travaux sur l'oxygène est que l'excitation vibrationnelle joue le rôle essentiel dans la détermination de la forme et de la valeur de la section efficace quand la température augmente, et que cet effet est dû à l'existence du facteur de survie $\exp\{-\rho(E)\}$.

I.B.7. Attachement dissociatif sur N_2O

Dans les études que nous venons de présenter, nous avons vu que lorsque différents auteurs étudient un même corps, leurs résultats sur la forme des pics d'attachement sont en bon accord alors qu'un léger désaccord peut apparaître sur la position de ces pics et la mesure des sections efficaces.

Ce n'est pas le cas pour N_2O .

L'attachement dissociatif sur N_2O a été étudié par G.J.SCHULZ⁽³⁸⁾, D.RAPP et D.D.BRIGLIA⁽¹⁵⁾ et par J.P.CHANTRY⁽³⁹⁾.

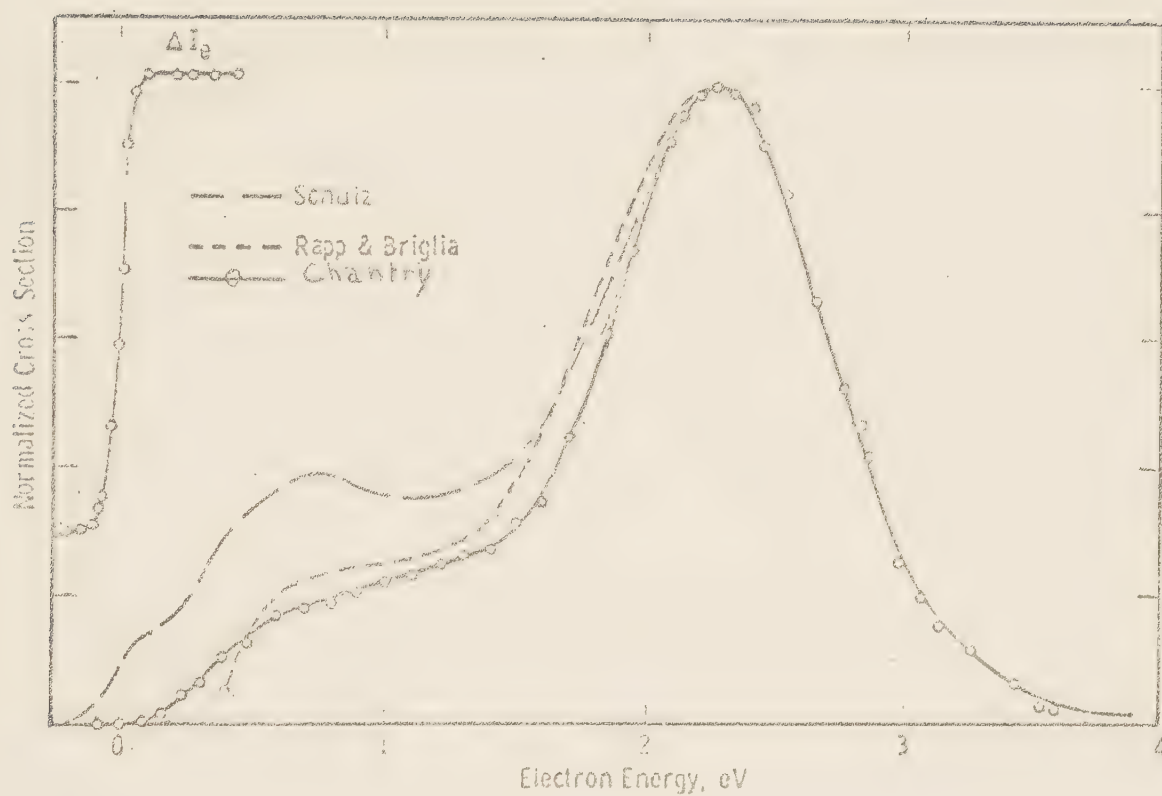


figure I.23. : Forme des pics d'attachement dans N_2O . Ces courbes ont été normalisées à la même hauteur du pic à 2,25 eV.

Nous avons représenté sur la figure (I.23) les courbes de sections efficaces $\sigma(O^-/N_2O)$ en fonction de l'énergie des électrons obtenues par ces auteurs à température ordinaire. Ces courbes ont été normalisées à la même hauteur du pic à 2,25 eV.

Nous constatons qu'un désaccord existe entre ces auteurs, sur la forme du pic d'attachement entre 0 et 1,5 eV. L'accord est bon pour des électrons ayant une énergie supérieure à 2 eV.

P.J.CHANTRY a montré que l'excitation interne expliquait les anomalies observées. Pour cela il a étudié la formation des ions O^-/N_2O à des températures comprises entre 160 et 1040°K. La figure (I.24) représente les courbes $\sigma(O^-/N_2O) = f(V_e)$ à différentes températures. Ces courbes sont normalisées pour la même hauteur du pic à 2,25 eV.

Une première conclusion que CHANTRY tire de l'observation de ces courbes est que la courbe $\sigma(O^-/N_2O) = f(V_e)$ comprend deux régions qu'on distingue expérimentalement par leur dépendance de la température.

CHANTRY montre que le pic à 2,25 eV a une dépendance de la température représentée approximativement par $T^{-0,2}$.

Pour obtenir des renseignements complémentaires, CHANTRY a étudié, à la température ordinaire, la distribution d'énergie cinétique des ions formés, à différents V_e . Les résultats sont présentés sur la figure (I.25). Sur cette figure les courbes ont été normalisées à la même hauteur et déplacées verticalement de telle sorte que l'énergie des électrons utilisés pour chaque courbe soit indiquée par l'ordonnée de chaque pic. Ainsi la courbe en pointillés représente l'énergie cinétique la plus probable des ions O^- en fonction de l'énergie des électrons.

La droite tracée représente la valeur théorique E_0 de l'énergie cinétique des ions O^-/N_2O en fonction de V_e , en supposant la dissociation de N_2O de nature diatomique :

$$E_0 = \left(1 - \frac{m_O}{MN_2O}\right) [V_e - (D - A)]$$



figure I.24. : Sections efficaces relatives de formation des ions O^-/N_2O à 160, 295, 400, 550, 705, 875 et 1040°K (réf. 39).

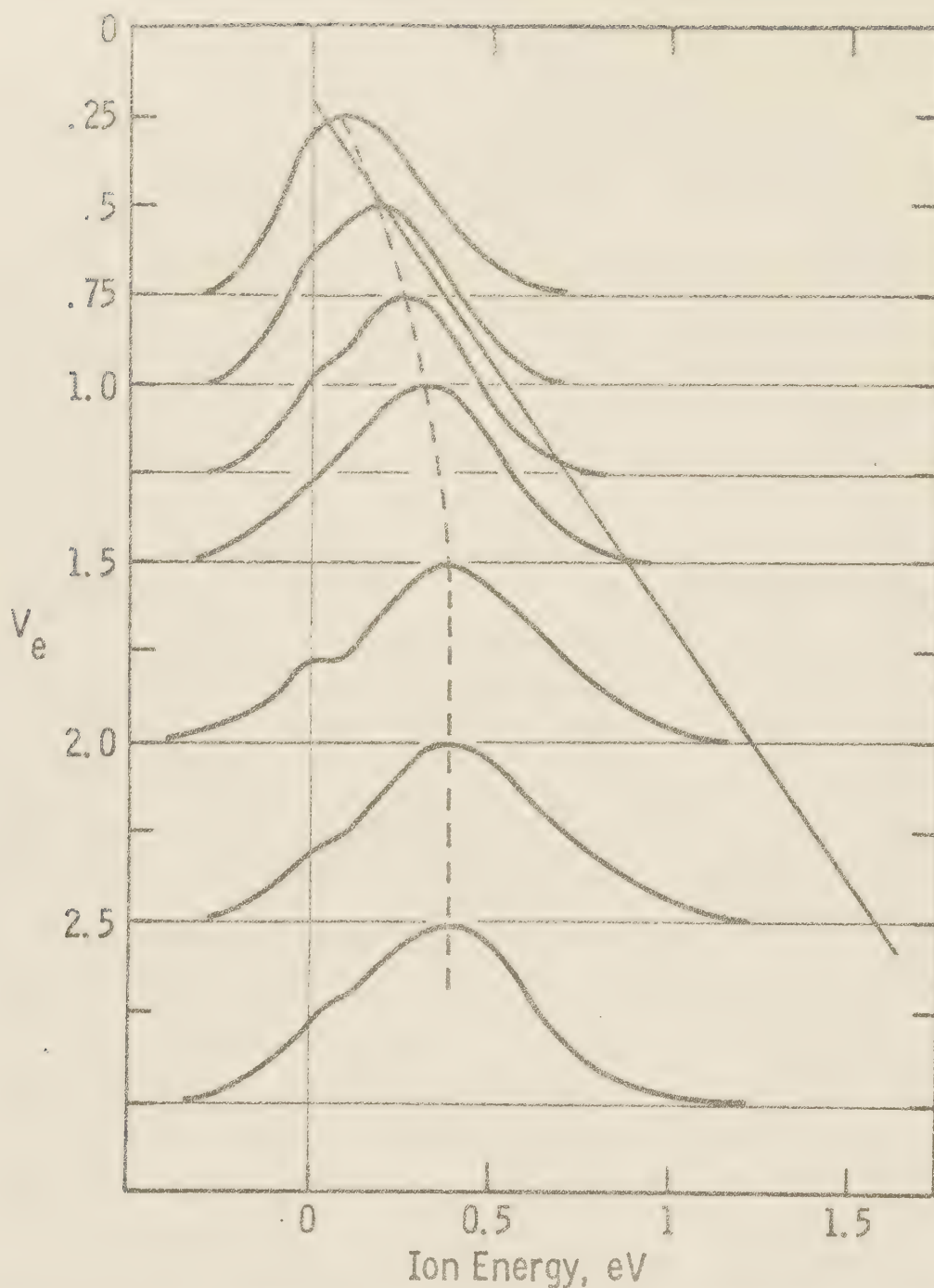


figure I.25. : Distribution d'énergie cinétique des ions O^-/N_2O pour différentes valeurs de l'énergie des électrons. La courbe en tirets représente l'énergie cinétique la plus probable des ions O^- en fonction de l'énergie des électrons. La droite représente la valeur théorique de l'énergie cinétique des ions O^-/N_2O en supposant la dissociation de N_2O de nature diatomique (réf. 39).

D est l'énergie de dissociation N_2-O (1,672 eV)

A est l'affinité électronique de O (1,465 eV).

Nous voyons que pour de très faibles énergies des électrons, l'énergie cinétique la plus probable observée est légèrement plus haute que celle calculée tandis qu'au-dessus de $V_e = 0,5$ eV, elle est plus faible. De plus au-dessus de 1,5 eV, la position et la forme du pic représentant la distribution énergétique des ions O^- sont indépendantes de V_e .

Ces constatations indiquent clairement deux choses :

- pour des électrons de faible énergie ($< 0,5$ eV) l'attachement sur des molécules N_2O excitées vibrationnellement ou rotationnellement doit être prépondérant

- pour des électrons de plus haute énergie, le fragment N_2 doit être vibrationnellement et/ou rotationnellement excité.

Ces résultats sont compatibles avec l'hypothèse faite par SCHULZ⁽³⁸⁾ selon laquelle l'attachement dissociatif sur N_2O entre 0 et 4 eV fait intervenir deux états intermédiaires différents pour N_2O^- :

- l'état fondamental de N_2O^- noté A pour le pic à basse énergie,

- l'état supérieur noté C pour le pic à 2,25 eV.

Sur la figure (I.26) sont représentées les courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de $N_2O(X)$ et de l'état A de N_2O^- en fonction de la distance N-O dans la conformation linéaire s et coudée b.

CHANTRY propose que l'influence de la température à faible énergie soit due à l'excitation des modes de déformation d'angles dans N_2O .

En allant de la conformation linéaire à la conformation coudée, les courbes X et A se rapprochent, donc le fait d'exciter les modes de déformation d'angles permet l'attachement d'électrons dont l'énergie décroît.

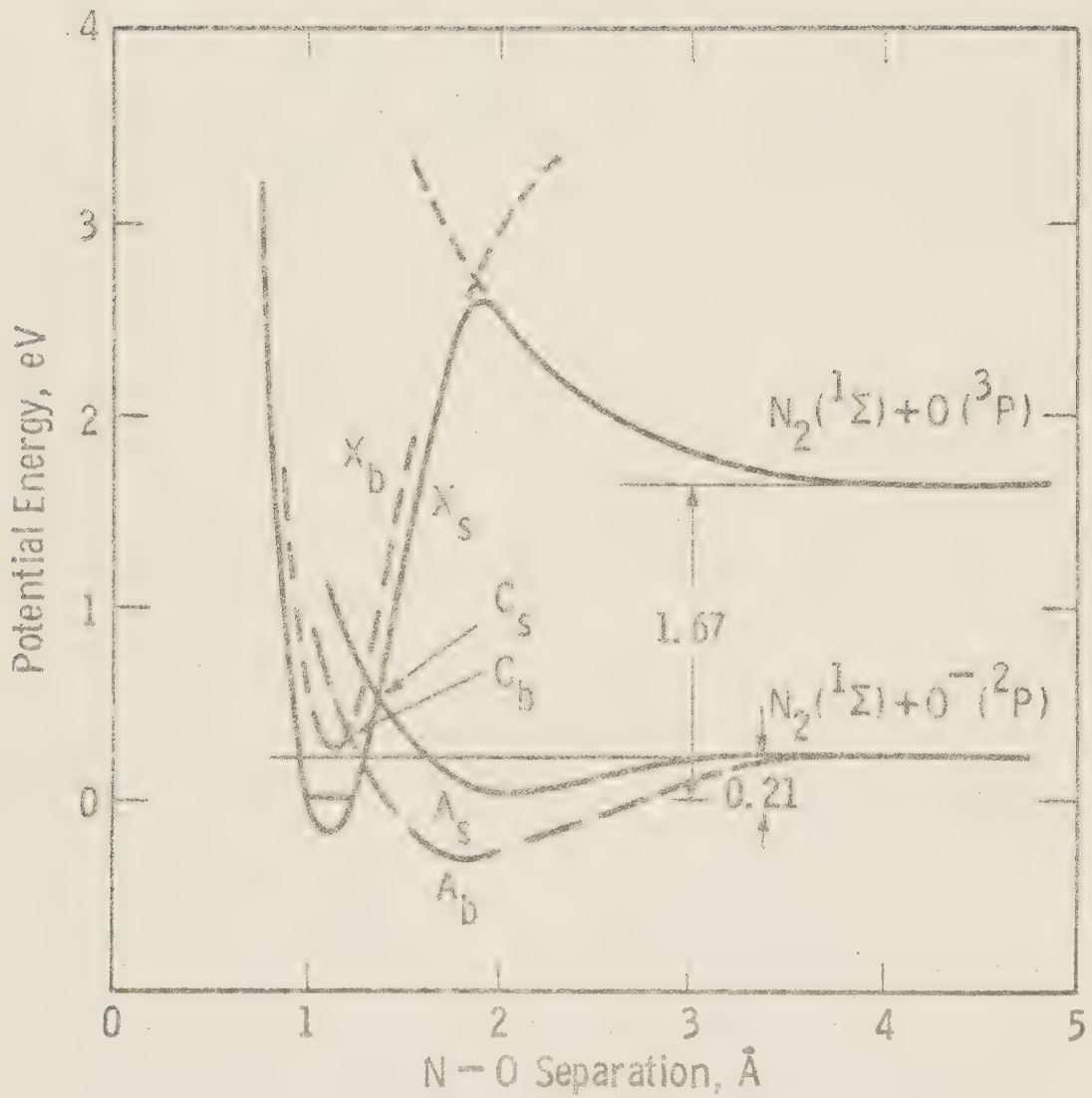


figure 1.26. : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de N_2O (X) et de l'état A de N_2O^- dans la conformation linéaire s et coudée b.

Lorsque les courbes se coupent dans la zone de FRANCK-CONDON, l'attachement d'électrons d'énergie zéro devient possible.

L'attachement d'électrons de très faible énergie implique que N_2O^- soit produit près du "crossing-point" des courbes X et A. (courbes en tiret de la figure I.26). Or ce "crossing point" est précisément le point au delà duquel la réémission de l'électron n'est plus possible; donc si N_2O^- est produit près du "crossing point", sa probabilité de survie va être grande : ce qui explique l'accroissement observé de la section efficace.



C H A P I T R E I I

APPAREILLAGE* - TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURES D'IONISATION TOTALE

INTRODUCTION

Pour mesurer des sections efficaces totales d'attachement électronique dissociatif, on peut réaliser une expérience simple en envoyant un faisceau d'électrons collimaté par un champ magnétique, dans une chambre de collisions et en recueillant tous les ions négatifs formés.

Pour réaliser cette collection totale, nous avons utilisé deux configurations de chambre de collisions :

- une chambre dite "cylindre-grille" utilisée et réalisée la première fois par SCHULZ⁽⁴⁰⁾

- une chambre à plaques parallèles, dérivée du modèle de TATE et SMITH⁽⁴¹⁾.

Le pic d'ions négatifs observé étant le produit de convolution entre la distribution énergétique des électrons et le pic de résonance, il sera nécessaire de réduire la distribution énergétique du faisceau. Cela sera réalisé par l'emploi de la méthode "RPD" (Différence de Potentiel Retardateur) due à FOX⁽⁴²⁾;

La distribution d'énergie thermique des électrons émis est coupée par une électrode polarisée négativement par rapport au filament, laissant passer les électrons ayant une énergie supérieure à eV_1 . Le potentiel de cette électrode retardatrice est alors modifié et seuls les électrons ayant une énergie supérieure à eV_2 passeront cette électrode, $V_2 = V_1 + \Delta V$. On ne détectera que les événements produits par les électrons compris dans la bande d'énergie $e\Delta V$.

*L'appareillage qui va être décrit, excepté la chambre de collisions à plaques parallèles et le système de détection, a été fourni par la CSF. Ce matériel nous a donné entière satisfaction.

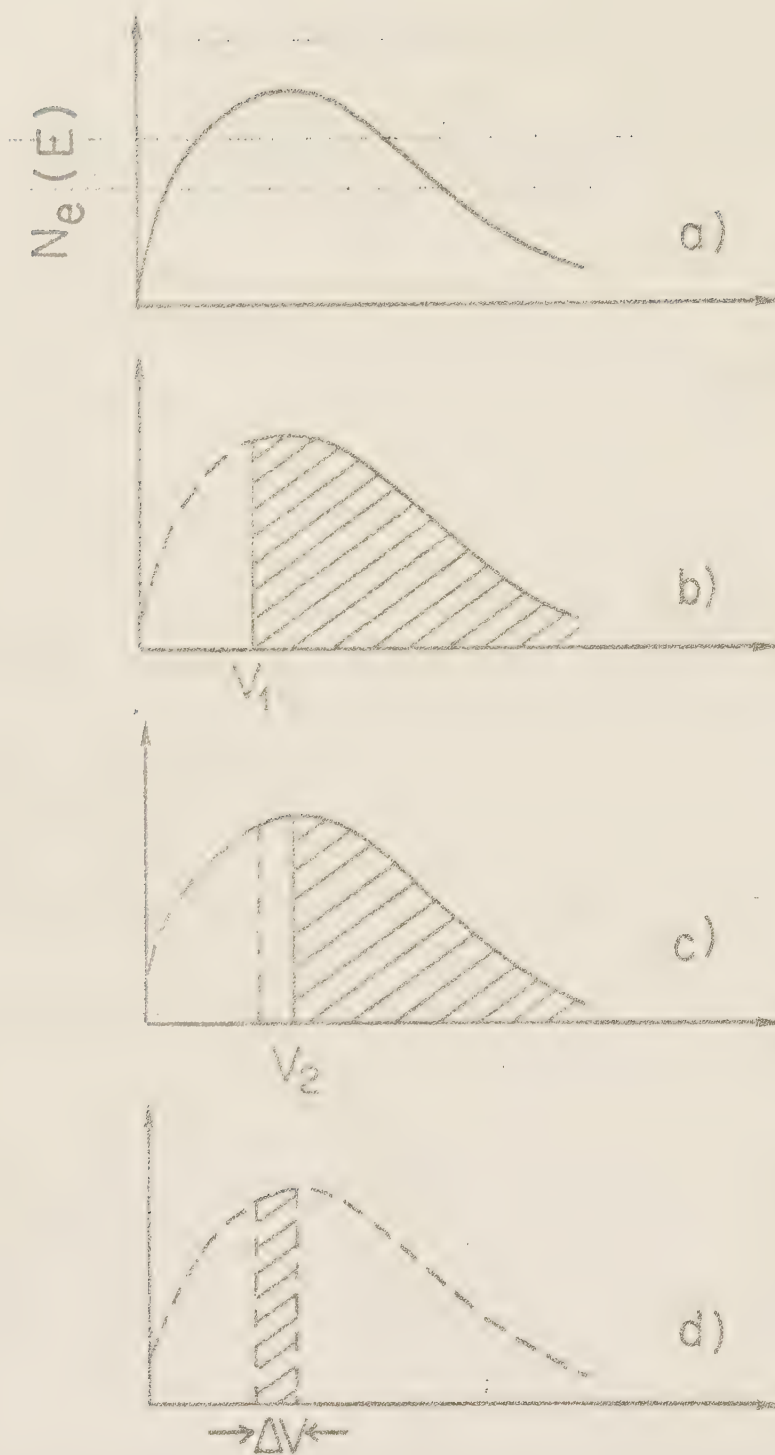


Figure II.1. : Principe de la méthode "RPD"

- a) Distribution d'énergie des électrons émis
- b et c) Distribution après les barrières V_1 et V_2 respectivement.
- d) Distribution "RPD".

Les électrons sont ensuite accélérés entre l'électrode retardatrice et la chambre de collisions. La figure (II.1) représente le schéma de principe de la méthode.

II.A. CANON A ELECTRONS

II.A.1. Description et fonctionnement

La figure (II.2) montre une coupe du canon avec les cotes principales.

La source d'électrons est un filament de tungstène, chauffé directement, de $1/10^2$ de mm de diamètre qui émet un courant de l'ordre de 5.10^{-6} A pour un courant de chauffage de 2 A. Le faisceau est aligné par un champ magnétique constant de 650 G entre le filament et la chambre de collisions. Les diverses électrodes sont réalisées en molybdène poli électrolytiquement, qui après dégazage sous vide à 1700°C sont empilées sur une tige centrale en molybdène assurant le centrage de l'ensemble. Des tiges d'alumine pure sont placées sur la périphérie des électrodes et soudées sur celles-ci par un procédé de vitrification sous vide. L'ensemble est très solide et très précis, mais a le désavantage de ne pas être démontable. Immédiatement après le filament se trouve le wehnelt. La première électrode A_1 est placée très près de la surface du filament afin de travailler à basse tension. Cette électrode est prolongée par un tube servant d'écran par rapport à l'enveloppe extérieure de l'enceinte.

La variation de potentiel retardateur est appliquée sur l'électrode A_3 .

Le faisceau d'électrons est contrôlé par le wehnelt et A_1 . Les électrodes A_2 , A_4 et A_5 sont polarisées de façon à juste laisser passer la distribution totale du faisceau qui sera coupée ensuite par l'électrode A_3 .

L'accélération des électrons est obtenue en polarisant l'ensemble du canon par rapport à l'électrode d'entrée de la chambre de collisions reliée à la masse.

II.A.2. Définition du faisceau électronique

Trois facteurs agissent sur la distribution du faisceau électronique : l'alignement du champ magnétique, l'énergie transversale des électrons et la charge d'espace le long du faisceau.

a) Charge d'espace

La différence de potentiel ΔV existant entre le bord et le centre d'un faisceau cylindrique de rayon r et de courant total I_0 est approximativement donnée par

$$\Delta V = \frac{I_0}{4\pi\epsilon_0 v_0}$$

où v_0 est la vitesse longitudinale des électrons.

Cette différence de potentiel est plus importante au niveau de l'électrode A_3 où la vitesse longitudinale des électrons est $\sqrt{\frac{kT}{m}}$.

Si la différence d'énergie des électrons débloqués par l'électrode retardatrice A_3 ne doit pas être supérieure à $e\Delta V$, le courant total doit être inférieur à $10^{-6} \Delta V$.

Pour une variation d'énergie maximum admissible de 0,1 eV, I_0 doit être inférieur à 10^{-7} A.

Expérimentalement, lorsque cet effet est important, la courbe d'établissement du courant correspondant à la distribution coupée par A_3 , ne coïncide pas à celle de la distribution totale (Fig.II.3a).

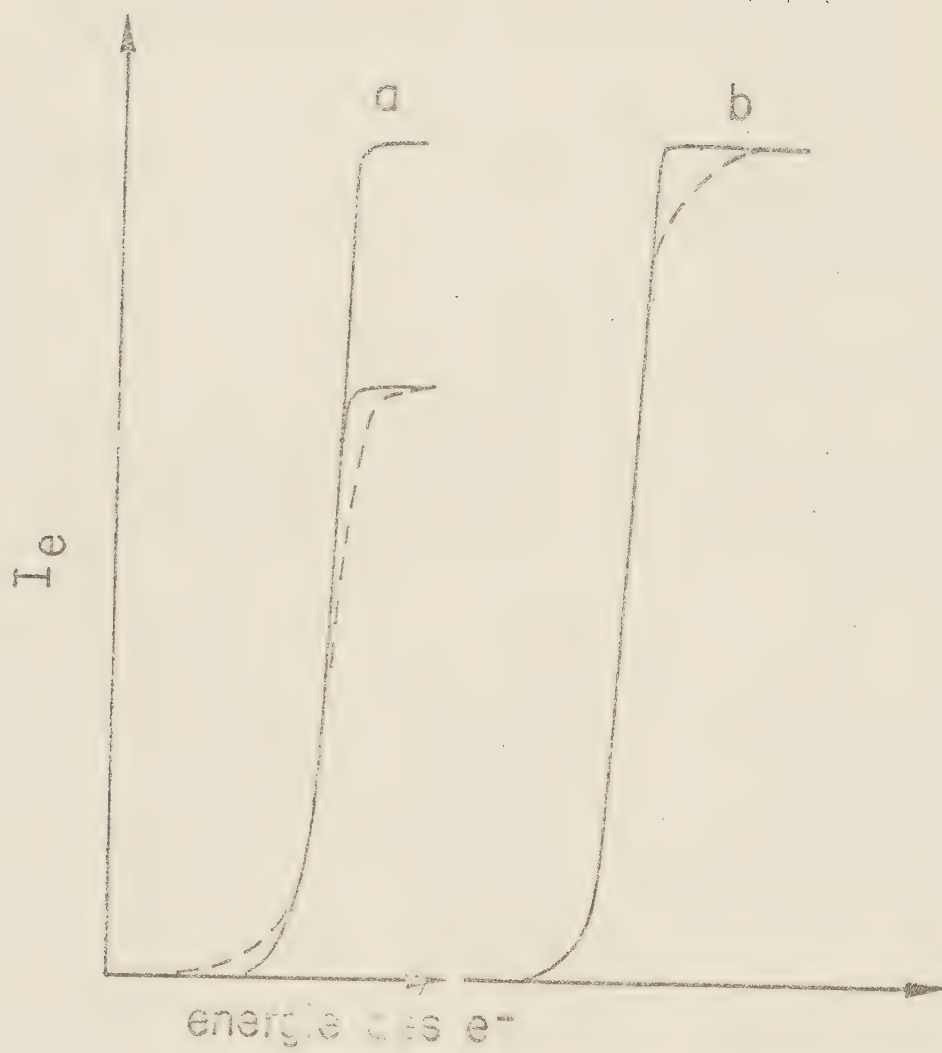


figure II.3. :

- a) effets de charge d'espace
- b) effets d'alignement du champ magnétique

b) Energie transversale des électrons

La méthode R.P.D. ne permet d'éliminer que les effets de la distribution longitudinale de vitesse.

Or, les électrons sont dotés d'une distribution d'énergie transversale fonction de la température du filament. Le parcours des électrons sous l'action du champ magnétique sera une hélice.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour réduire l'effet de la composante transversale de la vitesse. Elles consistent soit en l'introduction de diaphragmes, sur le parcours du faisceau d'électrons, dont le diamètre est inférieur aux diamètres des hélices que suivent les électrons de trop grande énergie transversale, soit en l'utilisation d'un champ magnétique variable spatialement. Dans ce cas (champ peu inhomogène) l'énergie transversale des électrons reste proportionnelle au champ magnétique.

Cependant un montage réalisé en prenant un champ magnétique décroissant entre le filament et l'électrode A_3 , puis constant dans la chambre de collisions, n'a pas donné de résultats satisfaisants.

c) Alignement du champ magnétique

Lorsque l'axe du canon et l'axe de l'aimant ne coïncident pas, la résolution du faisceau est détériorée et le courant total varie en fonction de l'énergie des électrons.

Ce phénomène provoque un arrondissement dans la partie supérieure de la courbe d'établissement du courant, correspondant à la distribution totale (Fig.II.3.b).

II.B. CHAMBRE DE COLLISIONS "CYLINDRE-GRILLE"

II.B.1. Description et fonctionnement

a) Description

La figure (II.4) en montre une coupe (schématique). Cette chambre est formée d'un cylindre collecteur d'ions ou d'électrons M, de 7 mm de diamètre et 30 mm de long, et d'une grille hélicoïdale G, de 3 mm de diamètre, concentrique au cylindre.

L'hélice est en tungstène fixée sur des tiges d'alumine par un procédé de vitrification sous vide.

Le cylindre est en molybdène.

Grille et cylindre sont isolés des plaques A d'entrée et de sortie de la chambre de collisions.

L'ensemble constituant la chambre de collisions est doré afin de réduire les potentiels de contact.

b) Fonctionnement

La collection des ions se fait en polarisant le collecteur M par rapport à G-A. (En général A est à la masse).

Lorsque le cylindre collecteur est polarisé positivement par rapport à la grille, afin de collecter les ions négatifs formés, un puits de potentiel W est créé le long de l'axe de la chambre de collisions. La figure (II.5) représente le potentiel le long de l'axe de l'ensemble.

Lorsqu'un électron franchit l'électrode retardatrice A_3 avec une vitesse nulle et qu'une tension V_e est appliquée entre A_3 et A_1 (plaque d'entrée de la chambre), il possède dans la chambre de collisions une énergie liée au mouvement longitudinal

$$e(V_e + W).$$

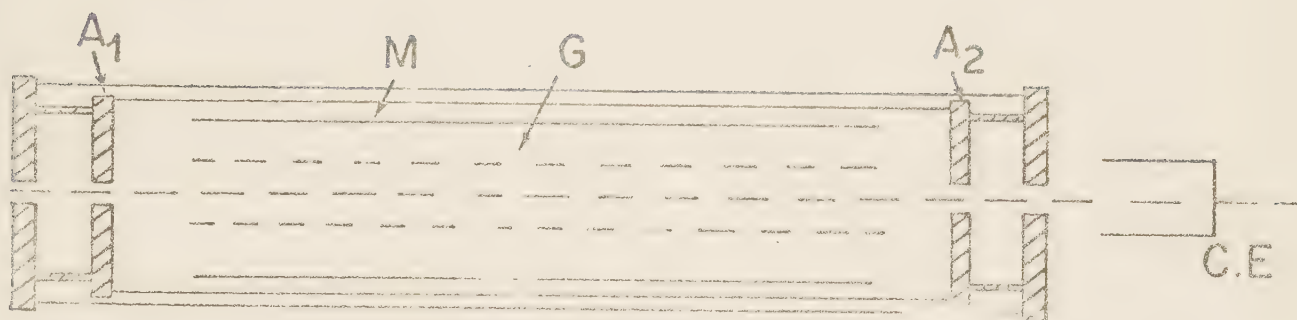


figure II.4. : Chambre de collisions "cylindre-grille"

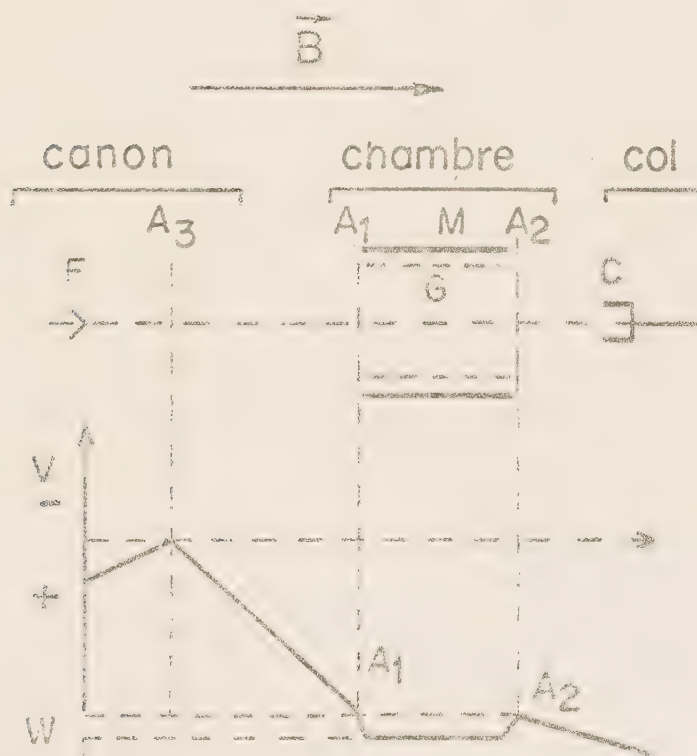


figure II.5. : Distribution de potentiel le long de l'axe du faisceau.

S'il a perdu, dans un choc sur une molécule une énergie longitudinale inférieure à eV_e , il franchira la barrière de potentiel en A_2 (plaque de sortie de la chambre) et atteindra le collecteur d'électrons transmis C.

Mais si cet électron a perdu une énergie comprise entre eV_e et $e(V_e + W)$, il reste piégé dans le puits de potentiel et sera collecté sur M par diffusion à travers le champ magnétique de 650 G.

Ainsi, nous voyons qu'au courant d'ions négatifs peut se superposer un courant d'électrons.

II.B.2. Possibilité de mesurer l'énergie cinétique des ions. Efficacité de collection en fonction de la différence de potentiel entre cylindre et grille

a) L'appareil peut servir à mesurer l'énergie cinétique des ions formés⁽¹⁹⁾. On applique alors au cylindre collecteur un potentiel retardateur $V_R = |V_M - V_G|$. On ne collectera que les ions dont l'énergie cinétique est supérieure ou égale à V_R .

On procède de la façon suivante : on fixe l'énergie des électrons incidents, à l'intérieur des limites du pic de résonance, et l'on fait varier V_R . La valeur de V_R pour laquelle un courant d'ions négatifs apparaît est égale à l'énergie cinétique des ions.

Les résultats de telles mesures seront présentés et discutés dans le troisième chapitre, où l'on verra des exemples de courbes I^- en fonction de V_R . Le phénomène est également visible sur la figure (II.6.b).

b) Pour mesurer la section efficace totale de formation d'ions négatifs par attachement dissociatif, il faut collecter tous les ions négatifs formés. La collection totale est obtenue

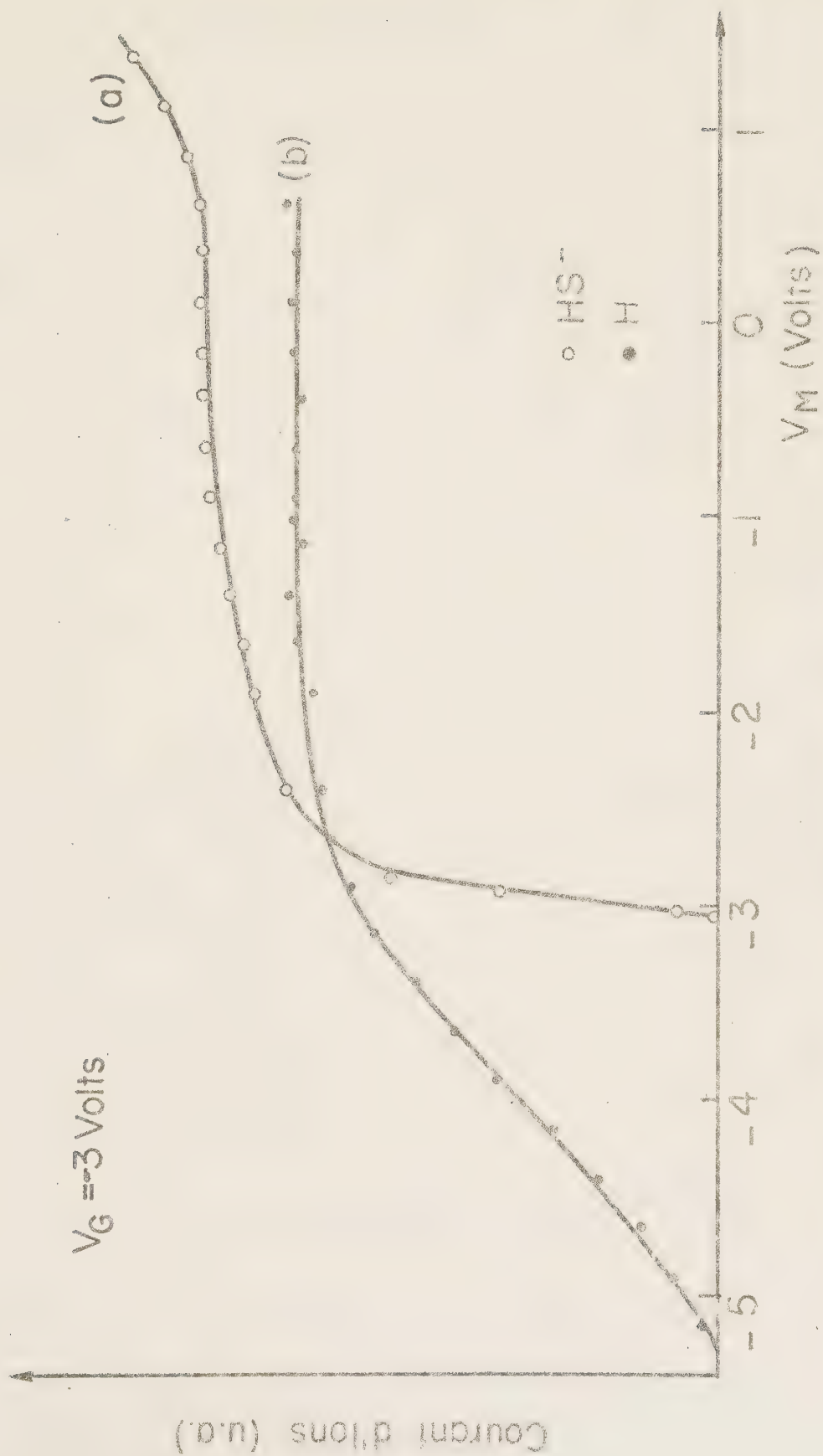


figure II.6. : Efficacité de collection des ions $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ à 2,42 eV et H^+/H_2 à 5,35 eV en fonction du potentiel du cylindre ; le potentiel de la grille étant maintenu à -3 Volts.

lorsque la courbe représentant le courant d'ions négatifs en fonction du puits de potentiel, c'est-à-dire en fonction de $(V_M - V_G)$, présente un palier.

Sur la figure (II.6) nous avons représenté le courant $I(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}) = f(V_M - V_G)$ à 2,2 eV (a) et le courant $I(\text{H}^-/\text{H}_2\text{S}) = f(V_M - V_G)$ (b) à 5,35 eV.

Pour ces deux courbes, nous avons maintenu le potentiel de la grille à - 3 V et fait varier le potentiel du cylindre.

Prenons le cas de la courbe (a) :

l'ion $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ est formé sans énergie cinétique appréciable. Ainsi tant que le potentiel du cylindre est inférieur à - 3 V $(V_M - V_G) < 0$, $I(\text{HS}^-)$ est nul. $I(\text{HS}^-)$ augmente ensuite très vite dès que $(V_M - V_G)$ est positif et atteint une sorte de palier pour $V_M = 0$.

Ensuite l'augmentation du courant est due aux électrons réémis par l'état résonnant H_2S^- .

Le cas de la courbe (b) est différent :

Les ions $\text{H}^-/\text{H}_2\text{S}$ sont formés avec de l'énergie cinétique et atteignent le cylindre dès que le potentiel de ce dernier est supérieur à - 5,25 V environ. Ensuite le courant augmente progressivement avec $(V_M - V_G)$ et la collection totale est atteinte pour $(V_M - V_G) = 1,5$ V environ.

Nous voyons qu'en général la saturation du courant d'ions négatifs est obtenue avant le seuil de piégeage des électrons ($W \approx 0,15$ V).

II.B.3. Mesure du puits de potentiel

Il est important de connaître la valeur du puits de potentiel W .

La méthode la plus simple est de mesurer le déplacement des courbes d'établissement du courant électronique en fonction de l'énergie des électrons, lorsque ceux-ci sont

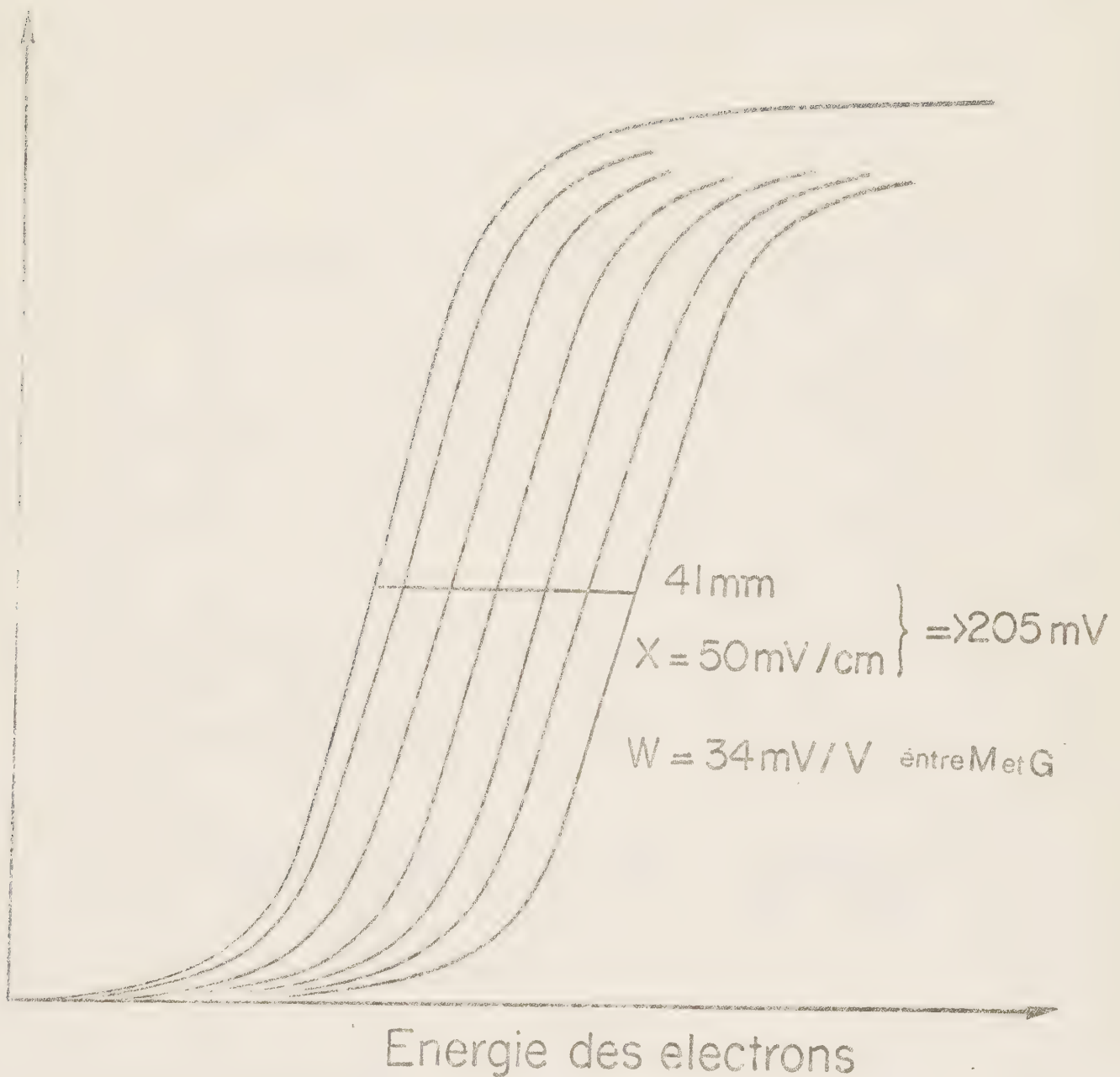


figure II.7. : Mesure du puits de potentiel.

Le déplacement des courbes d'établissement du courant d'électrons observé est dû à la pénétration du potentiel V_{MG} au centre du tube. Il est égal au puits de potentiel W .

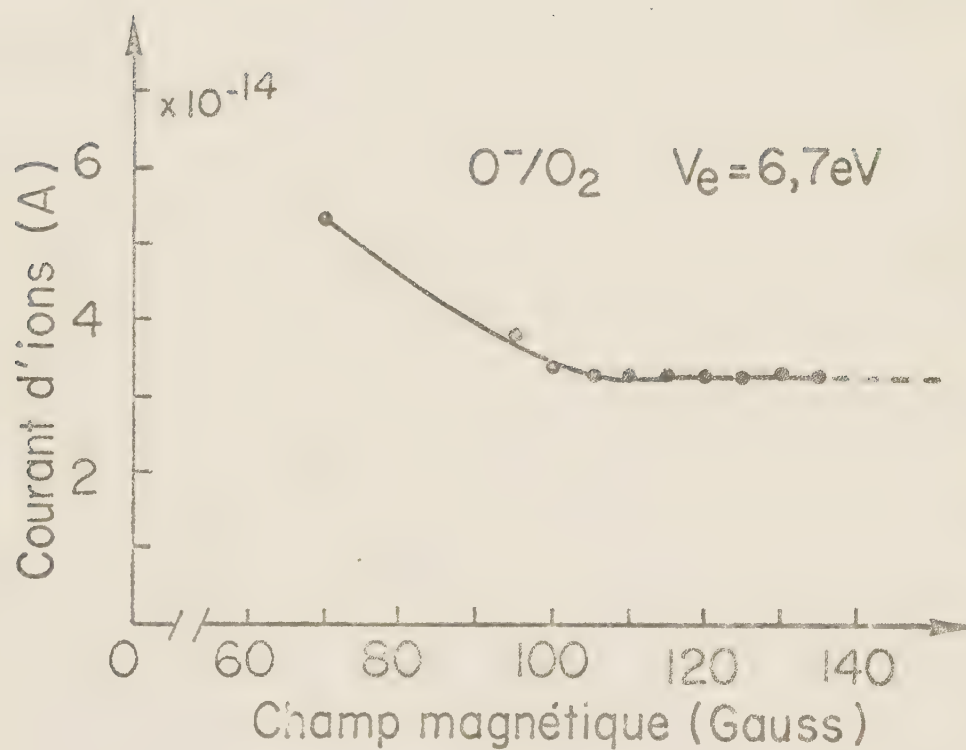


figure II.8. : Collection en fonction du champ magnétique (d'après G.J. SCHULZ).

retardés à l'intérieur de la chambre de collisions par un potentiel négatif entre M et G. Le déplacement observé sur l'axe des énergies est dû à la pénétration du potentiel V_{MG} au centre du tube et est égal au puits de potentiel W.

Sur la figure (II.7) nous avons représenté une série de courbes $I_e = f(V_e)$. La grille était maintenue à - 3 V et le cylindre porté de - 3 V à - 9 V par sauts de 1 V. Le puits ainsi mesuré est de 34 mV par volt entre M et G.

II.B.4. Efficacité de collection en fonction du champ magnétique

Le champ magnétique axial empêche les électrons incidents diffusés d'atteindre le cylindre collecteur.

La figure (II.8) représente le courant d'ions O^-/O_2 à 6,7 eV en fonction du champ magnétique. Cette courbe a été obtenue par SCHULZ.

Nous voyons qu'à partir de 100 Gauss la contribution des électrons incidents devient négligeable et le courant reste constant.

II.C. CHAMBRE DE COLLISIONS A PLAQUES PARALLELES

II.C.1. Description

La figure (II.9) montre une coupe schématique de la chambre de collisions.

Celle-ci est constituée par deux plaques parallèles en molybdène, montées sur des tiges d'alumine entre les disques d'entrée et de sortie de la chambre. La distance entre les plaques est de 6 mm. Chaque plaque est divisée en trois parties : une plaque centrale collectrice de 23 mm de long et deux plaques de garde. Ces différentes plaques sont isolées entre elles par des cales d'alumine.

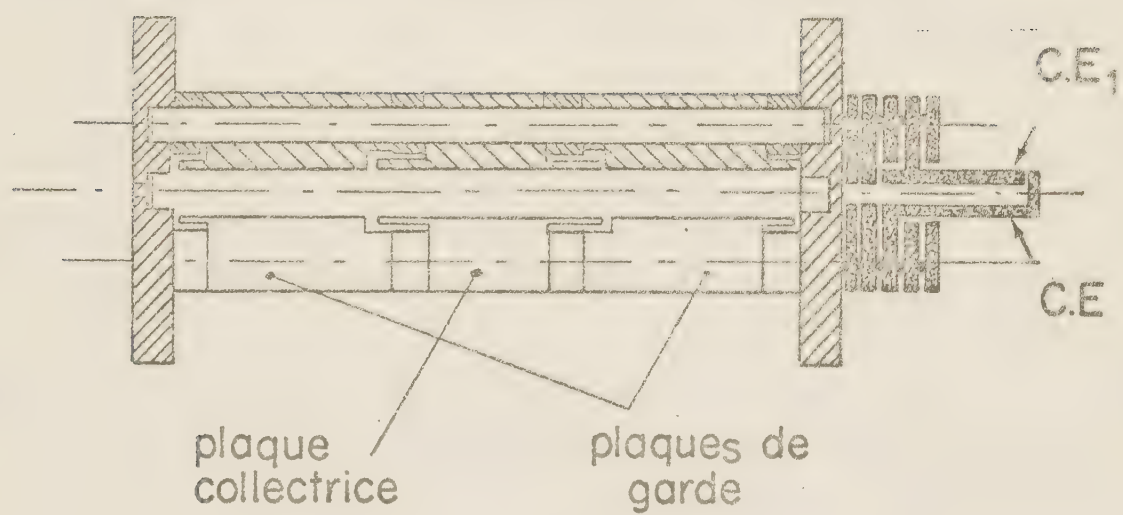


figure II.9. : Chambre de collisions à plaques parallèles

II.C.2. Modes de fonctionnement

Cette chambre de collisions peut fonctionner suivant deux modes :

- Electrons piégés dans un puits de potentiel. Ce mode est utilisé pour l'étude de l'excitation
- Ions négatifs (ou positifs) pour l'étude de l'attachement électronique dissociatif.

a) Fonctionnement en Electrons piégés

Lorsque les deux séries de plaques sont polarisées positivement par rapport à l'entrée et à la sortie de la chambre de collisions (reliées à la masse), un puits de potentiel positif existe sur l'axe de la chambre et les électrons incidents, qui ont perdu la presque totalité de leur énergie au cours d'un choc inélastique, restent piégés dans le puits de potentiel.

Ils diffuseront par chocs élastiques successifs vers les plaques où ils seront collectés.

b) Fonctionnement en ions négatifs (ou positifs)

Dans ce cas les particules chargées ne seront plus piégées. Nous produisons un champ électrique $\vec{E}$ entre les deux séries de plaques parallèles en appliquant sur celles-ci deux potentiels différents V_1 et V_2 .

Ainsi un ion formé sur l'axe de la chambre de collisions sera soumis à l'action du champ électrique $\vec{E}$ et du champ magnétique axial B de 650 gauss.

$\vec{E}$ et $\vec{B}$ étant croisés, l'ion décrira une cycloïde dans un plan perpendiculaire à $\vec{B}$.

Le diamètre de la cycloïde sera proportionnel à ME/B^2 où M est la masse de l'ion.

Compte tenu du rapport entre la masse d'un ion et d'un

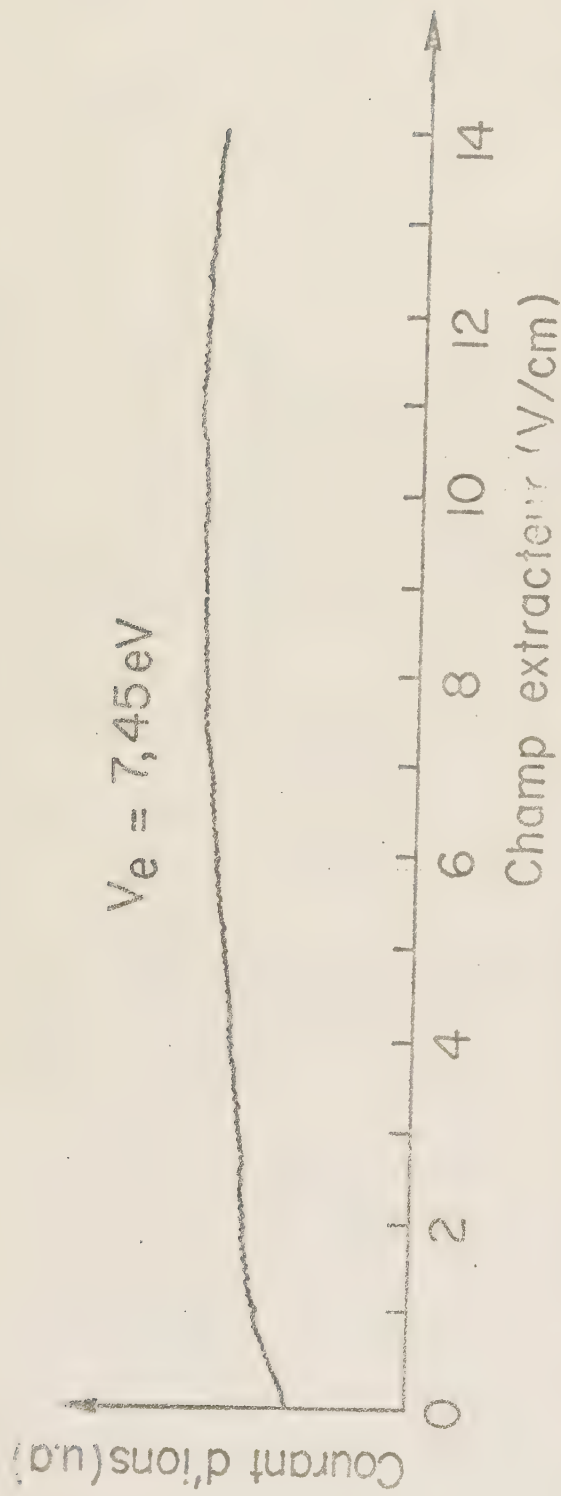


figure II.10. : Courant d'ions négatifs dans C_2H_2 à $7,45 eV$ en fonction du champ électrique entre les plaques.

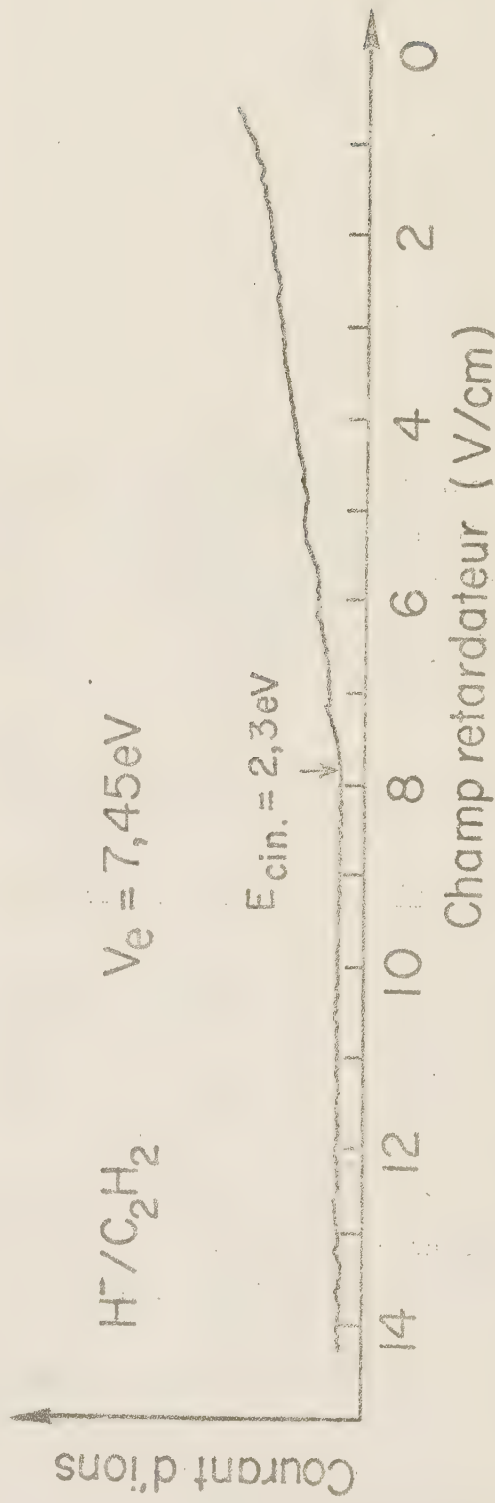


figure II.11. : Courant d'ions $H^-/C_2H_2^+$ à $7,45 eV$ en fonction du champ retardateur. La plaque collectrice étant à $0,3 cm$ du centre du faisceau, l'énergie cinétique des ions H^- est égale à $0,3 X E_{Rmax}$.

électron, on ne collectera jamais les électrons avec les valeurs de champ électrique utilisées.

Pour faire des mesures en collection totale, le champ électrique entre les plaques parallèles est augmenté jusqu'à ce que le courant d'ions mesuré sur la plaque collectrice atteigne un maximum. La figure (II.10) représente le courant d'ions négatifs formés par attachement dissociatif sur C_2H_2 à 7,45 eV en fonction du champ extracteur. La collection totale est réalisée pour des champs compris entre 8 et 10 V/cm environ. L'attachement dissociatif étant un processus résonnant, la section efficace est très sensible à l'énergie des électrons. Ainsi lorsque le champ électrique entre les plaques est encore augmenté, la distribution énergétique du faisceau électronique est élargie et cela se traduit par une baisse du courant d'ions après le palier (Fig.II.10).

Cet appareil permet d'évaluer l'énergie cinétique des ions formés dans l'attachement dissociatif.

En effet, si la direction du champ électrique est inversée, les ions auront à surmonter une barrière de potentiel pour atteindre la plaque collectrice. Seuls les ions formés avec une énergie cinétique suffisante seront collectés.

La figure (II.11) représente le courant d'ions H^-/C_2H_2 à 7,45 eV en fonction du champ retardateur. L'énergie cinétique la plus probable mesurée dans ce cas est de 2,3 eV.

L'avantage de cette configuration de chambre sur la configuration "cylindre-grille" est que le courant d'ions total collecté est exempt d'électrons.

II.D. COLLECTEURS D'ELECTRONS DU FAISCEAU PRIMAIRE

Le collecteur d'électrons associé à la chambre de collisions "cylindre-grille" est une simple cage de Faraday en iridium. Ce collecteur réfléchissait les électrons ou les ions suivant qu'il était faiblement ou fortement polarisé.

Le collecteur monté avec la chambre à plaques parallèles comprend deux parties isolées (Fig. II.9) :

- La première (CE_1) capte les ions positifs produits entre la sortie de la chambre de collisions et le collecteur.
- La deuxième (CE) collecte les électrons.

CE_1 est généralement portée à + 12 V et CE à 60 V.

II.E. ENCEINTE ET GROUPES DE POMPAGE

L'ensemble comprend une enceinte tubulaire, en acier inoxydable non magnétique, séparée en deux parties par un diaphragme de 1 mm de diamètre permettant de maintenir un rapport de pression d'environ 100 entre les parties canon et chambre de collisions.

Ce tube est placé entre deux blocs en acier inoxydable percé de multiples trous servant d'une part à l'introduction du canon à électrons et de la chambre de collisions et d'autre part à la liaison aux robinets et canalisations de pompage.

La figure (II.12) donne le schéma de l'ensemble des systèmes de pompage :

- Du côté canon à électrons se trouve une pompe à diffusion de mercure Edwards, suivie d'un piège à azote liquide et précédée d'une pompe à palettes.

Un piège à zéolite empêche les remontées d'huile de cette pompe à palettes. Ce groupe sert à amorcer les pompes ioniques d'une part, et au pompage des gaz rares d'autre part.

- Du côté chambre se trouve une pompe ionique qui peut être amorcée par une pompe à absorption.

Chaque pompe peut être isolée de l'enceinte par une vanne tout métal dégazable.

Le système d'introduction de gaz est relié à l'enceinte par une fuite réglable Granville-Phillip.

Deux jauges à ionisation, placés du côté canon et du côté chambre de collisions, donnent une valeur approximative de la pression.

Après dégazage de l'ensemble à 350°C, un vide limite de 10^{-8} torr est obtenu.

II.F. DETECTION ET CONTROLE

Les polarisations des différentes électrodes sont fournies par des piles et des potentiomètres "10 tours" de 100 K Ohms.

Le chauffage du filament émetteur d'électrons est formé par une alimentation stabilisée "Oltronix" .

Les électrodes du canon sont polarisées par rapport au filament et le canon est polarisé par rapport à la chambre de collisions (de la tension d'accélération des électrons).

Cette tension est fournie soit par un potentiomètre "10 tours" actionné par un moteur, soit par un générateur de "dents de scie". Les tensions sur les différentes électrodes peuvent être lues à chaque instant sur un voltmètre numérique.

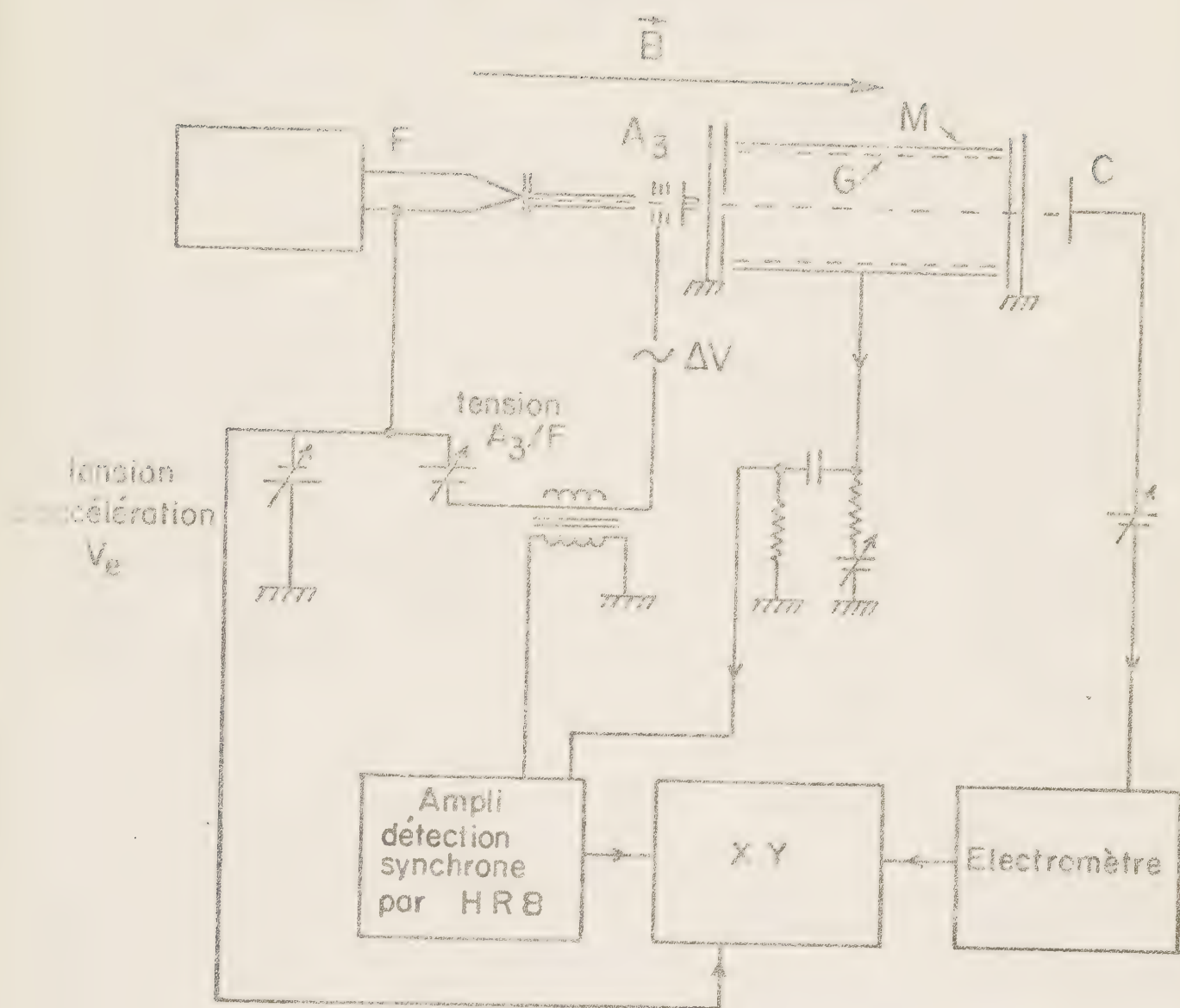


figure II.13. : Système de mesure et de contrôle dans le mode de détection alternative.

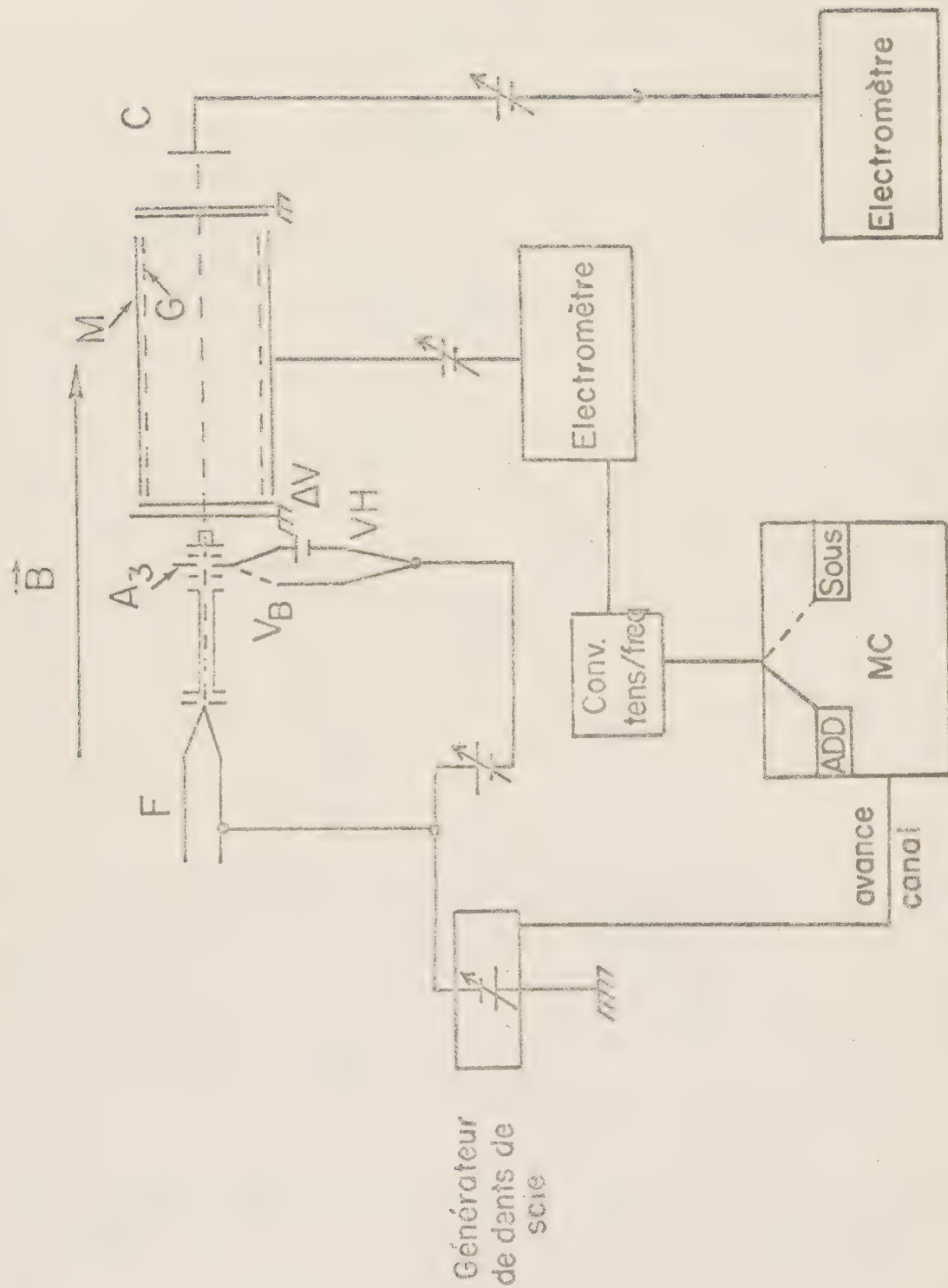


figure 11.14 : système de mesure et de contrôle dans le mode de détection continue.

La méthode "R.P.D." est appliquée suivant deux modes :

- Un mode alternatif (Fig.II.13) où la bande d'énergie $e\Delta V$ est obtenue en ajoutant un potentiel sinusoïdal ΔV au potentiel retardateur, constant par rapport au filament, de l'électrode A_3 . On mesure alors par détection synchrone la composante modulée du courant d'ions négatifs produits par attachement dissociatif.

Ces opérations sont réalisées à l'aide d'un détecteur synchrone "PAR HR8", qui fournit par ailleurs un signal sinusoïdal, d'amplitude et de fréquence réglables, appliqué à l'électrode A_3 par un transformateur d'isolement.

Cet amplificateur à détection synchrone possède une impédance d'entrée de 10^8 ohms et peut détecter 10^{-7} V, ce qui permet de mesurer théoriquement des courants de l'ordre de 10^{-15} A.

- Un mode continu⁽⁴³⁾ où le courant d'ions est mesuré à l'aide d'un électromètre à lame vibrante et stocké dans un analyseur multicanaux (SA 41).

La figure (II.14) représente le principe de la méthode "R.P.D." suivant ce mode.

L'électrode retardatrice est d'abord portée au potentiel V_1 (coupure "haute" de la distribution). Le courant d'ions $I_{ions}(H)$ correspondant au courant électronique $I_e(H)$ débloquent par l'électrode retardatrice est stocké en "addition" dans l'analyseur multicanaux. L'électrode retardatrice est alors portée au potentiel V_2 (coupure "basse"). Le courant d'ions $I_{ions}(B)$ correspondant est stocké en "soustraction" dans l'analyseur. Le signal résultant $\Delta I_{ions} = I_{ions}(H) - I_{ions}(B)$ correspond à la bande d'énergie $e\Delta V = e(V_2 - V_1)$.

Les commutations " V_1 - stockage +" " V_2 - stockage -" sont réalisées automatiquement par un système de relais électroniques.

La tension d'accélération des électrons est fournie dans ce cas par un générateur de "dents de scie" dont les "tops" déclenchent l'avance canal et les commutations.

Suivant l'ordre de grandeur des signaux à mesurer, le nombre $2n$ de stockages à effectuer sera plus ou moins grand. Le rapport signal sur bruit sera fonction du nombre de balayages effectués.

II.G. ETALONNAGE EN ENERGIE DES SPECTRES $I_{ions} = f(V_e)$

L'échelle d'énergie est obtenue à partir de la courbe d'établissement du courant électronique, mesuré au collecteur, en fonction de la tension appliquée V_e , lorsque les électrons sont retardés dans la chambre de collisions. Ces courbes sont obtenues en utilisant la méthode "R.P.D.". Si les électrons étaient parfaitement monocinétiques, cette courbe serait une fonction marche, mais puisque les électrons possèdent une certaine distribution en énergie, cette courbe croît graduellement (voir Fig.II.3 par exemple). La dérivée de cette courbe représente la distribution en énergie des électrons, donc le point d'inflexion de cette courbe correspond au maximum de la distribution.

Si on prend ce point d'inflexion comme zéro de l'échelle des V_e , on sait que, quand on affichera un potentiel V_e , on aura dans la chambre des électrons dont l'énergie la plus probable sera eV_e ; ce choix du zéro nous permettra de repérer les maxima de la section efficace.

Au contraire, pour la détermination des seuils d'apparition des ions, les électrons les plus énergétiques de la distribution seront concernés et le zéro de l'échelle V_e sera pris au démarrage de la courbe d'établissement du courant "R.P.D.". On saura alors que, quand on affiche V_e , la chambre contient des électrons d'énergie V_e et moins.

La figure (II.15) illustre la détermination par cette méthode du seuil et de la position du maximum du pic d'ions HS^-/H_2S . Le seuil est à $1,45 \pm 0,1$ eV et le maximum du pic à $2,2 \pm 0,1$ eV.

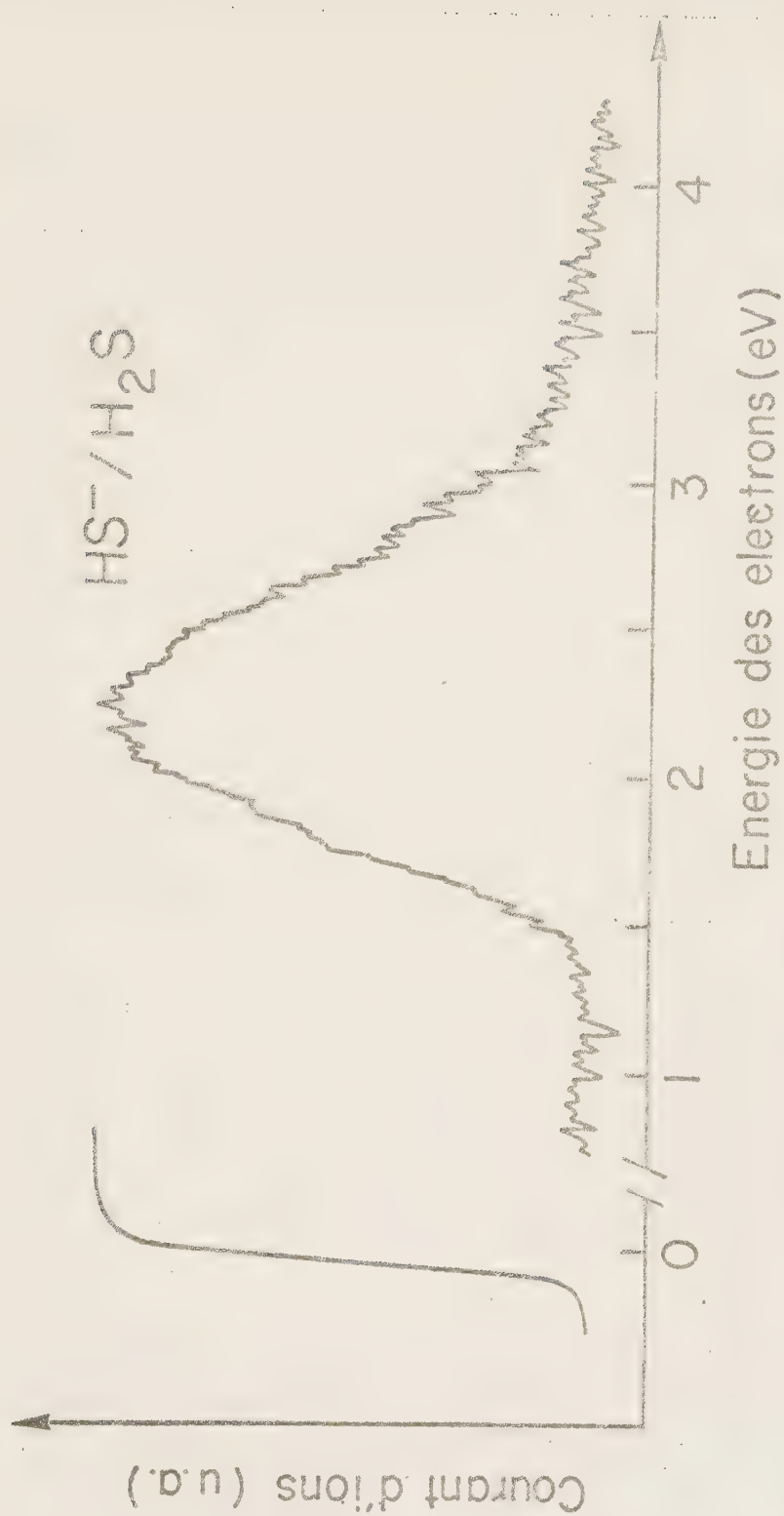


figure II.15. : Formation des ions $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ en fonction de l'énergie des électrons.

Le seuil est à $1,45 \pm 0,1$ eV, le maximum est à $2,2 \pm 0,1$ eV.

II.H. VERIFICATION DU BON FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL. ETUDE DU PROCESSUS $\text{CO} + e \rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}) + \text{C}(^3\text{P})$

Pour tester le fonctionnement de notre appareil, nous avons choisi d'étudier le processus $\text{CO} + e \rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}) + \text{C}(^3\text{P})$. Comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe I.B.1, la forme du pic d'attachement, la position du seuil et la valeur de la section efficace sont bien établies pour ce processus.

La figure (II.16) représente le courant d'ions O^-/CO en fonction de l'énergie des électrons.

L'échelle d'énergie a été obtenue à partir de la courbe d'établissement du courant d'électrons.

Le seuil de formation des ions O^-/CO mesuré est de

$$9,55 \pm 0,1 \text{ eV},$$

et nous voyons clairement que c'est un processus à seuil vertical. Ces résultats sur la forme du pic et la valeur du seuil sont en très bon accord avec les travaux antérieurs (paragraphe I.B.1).

La section efficace de ce processus a été obtenue en mesurant le rapport entre le courant total d'ions O^-/CO et le courant total d'ions positifs I^+ à 30 eV. Ces courants étant mesurés à la même pression et au même courant.

Nous avons vérifié que ce rapport est constant et indépendant de la pression et du courant. Sa valeur est

$$\frac{\text{I}^-}{\text{I}^+} = 1,6.10^{-3}.$$

La valeur absolue de la section efficace est obtenue en multipliant ce rapport par la valeur de la section efficace d'ionisation positive totale dans CO à 30 eV. Celle-ci a été mesurée par D.RAPP et P.E.GOLDEN⁽⁵³⁾ :

$$\sigma_{30 \text{ eV}}^+ = 1,12.10^{-16} \text{ cm}^2$$

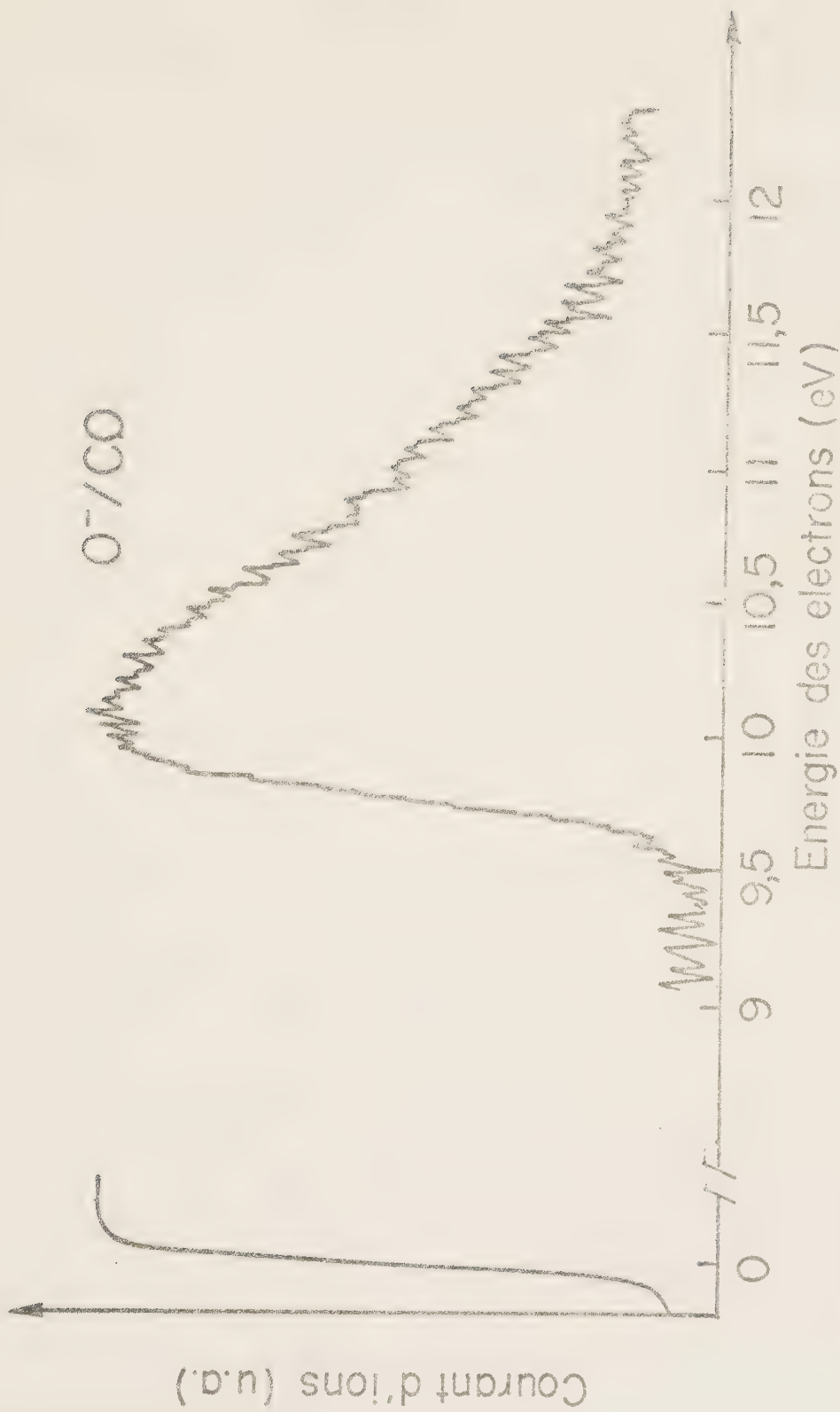


figure II.16. : Formation des ions O^-/CO par impact électronique en fonction de l'énergie des électrons.

$$\frac{\sigma^-}{\sigma^+} = \frac{I^-}{I^+} \quad \text{d'où} \quad \sigma^- = \sigma^+ \frac{I^-}{I^+} = 1,8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2.$$

La valeur obtenue par d'autres auteurs^{(13),(14)} est de $2,0 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Nous concluons à un fonctionnement satisfaisant de notre appareil.

o o
o

C H A P I T R E I I I

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre sont présentés et discutés les résultats complets obtenus pour les différents processus d'attachement électronique dissociatif sur les molécules H_2S , C_2H_2 , C_2D_2 et ceux encore incomplets obtenus sur H_2CO .

Nous avons déterminé la valeur absolue des sections efficaces et la forme des courbes d'ionisation.

De la mesure des seuils d'apparition et de l'énergie cinétique des ions formés par attachement dissociatif, nous déduisons l'état des fragments produits et les courbes de potentiel "plausible" pour les ions négatifs transitoires.

III.A. H_2S

III.A.1. Résultats expérimentaux

a) Spectre des ions négatifs formés par attachement dissociatif sur H_2S : échelle d'énergie

La figure (III.1) représente le courant d'ions négatifs en fonction de l'énergie des électrons dans H_2S . Cette courbe a été obtenue en utilisant la méthode "R.P.D." en mode alternatif. L'électrode retardatrice était modulée par un potentiel sinusoïdal de 50 mV crête à crête à la fréquence de 170 Hz.

Le courant total d'électrons et le courant "R.P.D." étaient respectivement de l'ordre de 60 et 10 nA.

La pression de H_2S utilisée était de l'ordre de 10^{-4} torr.

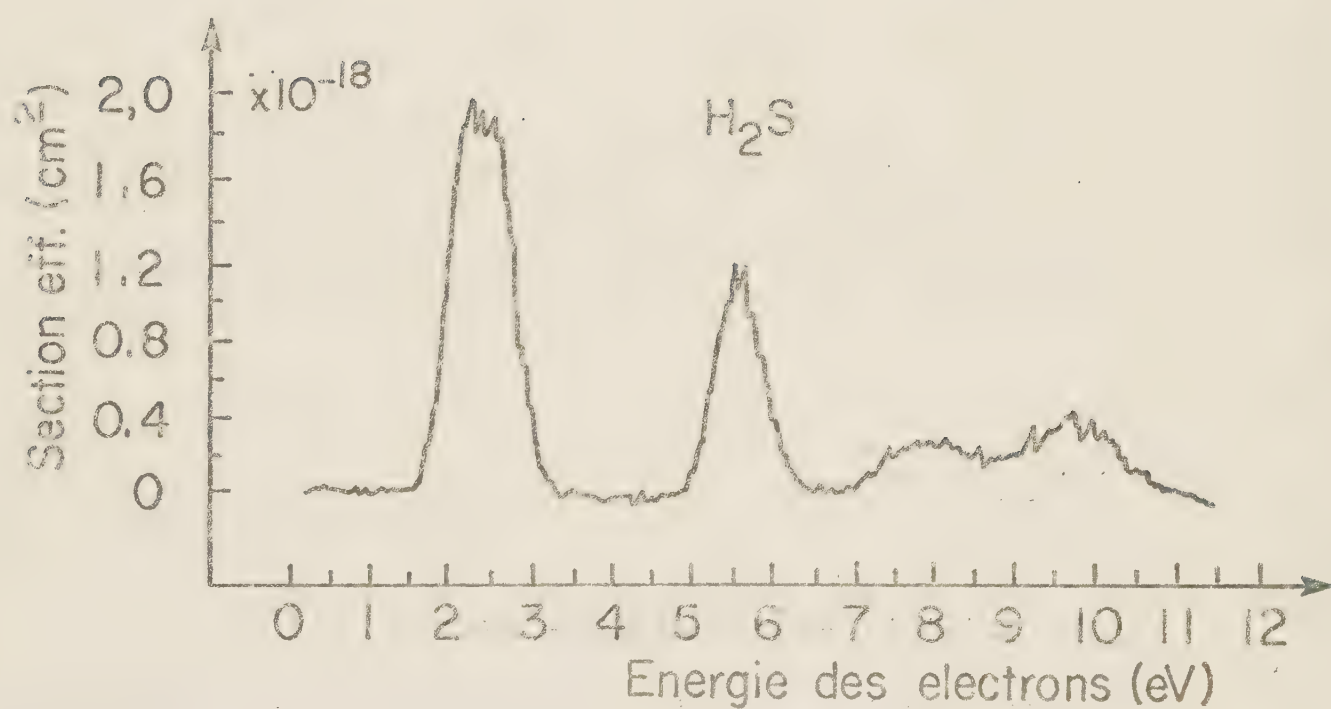


figure III.1. : Variation de la section efficace totale
d'attachement dans H_2S avec l'énergie des électrons.

Cette courbe d'ionisation présente quatre pics.

L'identification des ions a été faite au Laboratoire par M. TRONC à l'aide d'un spectromètre de masse à secteur de 60° (11).

Le premier pic contient essentiellement des ions HS^- plus une faible quantité d'ions S^- .

Le deuxième pic contient essentiellement des ions H^- plus une faible quantité d'ions S^- .

Le troisième pic est dû aux ions H^- . La contribution éventuelle d'ions S^- sera discutée au paragraphe III.A.2.

Le quatrième pic est dû aux ions S^- .

L'échelle d'énergie a été obtenue à partir des courbes d'établissement du courant d'électrons lorsque ceux-ci sont retardés dans la chambre de collisions.

- Le seuil d'apparition des ions HS^- est à $1,45 \pm 0,1$ eV et le maximum du pic est à $2,2 \pm 0,1$ eV (Fig. II.15).

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de JAGER et HENGLEIN⁽⁴⁴⁾ (tableau 2). Les valeurs obtenues sont sensiblement inférieures à celles de KRAUSS⁽⁴⁵⁾.

Le seuil d'apparition (des ions HS^-) mesuré est égal dans les limites de l'erreur expérimentale à l'énergie minimum (D-A) pour former les ions HS^- . En prenant

$$D(\text{H-HS}) = 3,87 \pm 0,02 \text{ eV}^{(46)}$$

$$A(\text{HS}) = 2,319 \pm 0,01 \text{ eV}^{(47)}$$

nous trouvons un potentiel d'apparition théorique $AP_0 = 1,55 \pm 0,03$ eV. Pourtant le processus donnant les ions HS^- n'est pas un processus à seuil vertical (voir forme de la courbe d'ionisation, Fig. II.15).

Nous montrerons au cours de la discussion que ceci est peut-être dû au facteur de survie qui décroît lorsque l'énergie est proche de celle du seuil.

- Le seuil du premier pic H^- est estimé à 4,25 eV et le maximum à 5,35 eV.

- Le deuxième pic H^- a son maximum à 7,65 eV. Le seuil est difficile à évaluer.

Le potentiel d'apparition théorique des ions H^-/H_2S est, en prenant $A(H) = 0,754$ eV⁽⁴⁸⁾ :

$$D(H - HS) - A(H) = 3,12 \text{ eV},$$

ce qui indique que, ou bien les ions H^- formés par attachement dissociatif sur H_2S ont de l'énergie cinétique, ou bien les fragments HS ont une grande énergie interne (rotation et vibration).

- Le maximum du pic S^- est à $9,6 \pm 0,1$ eV.

b) Energie cinétique des ions formés

Calculons l'énergie cinétique emportée par un ion B^- produit par attachement dissociatif sur une molécule ABC. Si l'électron incident a une énergie V_e et si $E_c(AC)$ et $E_c(B)$ sont les énergies cinétiques des fragments AC et B^- , on a :

$$V_e = D(AC - B) - E(B) + E_c(AC) + E_c(B^-) + E^* \quad (\text{III.1})$$

où $D(AC - B)$ est l'énergie de dissociation

$E(B)$ l'affinité électronique de B et

E^* l'énergie d'excitation des fragments.

Le principe de la conservation de la quantité de mouvement exige que

$$m_{AC} V_{AC} = m_B V_B \quad (\text{III.2})$$

La combinaison de (III.1) et (III.2) conduit à

$$E_c(B^-) = (1 - \beta) [V_e - (D - A) - E^*] \quad (\text{III.3})$$

$$\text{où } \beta = \frac{m_B}{M_{ABC}}.$$

Si l'énergie d'excitation du fragment, E^* , est indépendante de V_e , l'énergie de l'électron incident et l'énergie cinétique de l'ion B^- sont reliées par une relation linéaire : ceci est vrai, en particulier, si E^* est nulle. Si E^* dépend de V_e , la relation n'est plus forcément linéaire (voir figure I.25, exemple de N_2O). Si E^* est elle-même proportionnelle à V_e , la relation est encore linéaire, mais la pente n'est plus $(1 - \beta)$.

Expérimentalement l'énergie cinétique est déterminée en mesurant le potentiel retardateur maximum $E_{r \text{ max}}$ que les ions peuvent franchir. On suppose alors que l'énergie cinétique maximum des ions, mesurée, correspond à l'énergie $E_c(B^-)$ déterminée par l'équation (III.3).

CHANTRY et SCHULZ⁽⁴⁹⁾ ont montré que $E_{r \text{ max}}$ n'est pas égal à $E_c(B^-)$ si l'on tient compte du mouvement thermique de la molécule cible.

Ces auteurs ont montré, en attribuant une distribution de MAXWELL aux vitesses thermiques de la cible, que les ions correspondant à une énergie électronique V_e ont une distribution énergétique dont la largeur à mi-hauteur est :

$$W_{1/2} = [1 + \beta K T E_c(B^-)]^{1/2}$$

où $E_c(B^-)$ est déterminé par l'équation (III.3) et K la constante de BOLTZMANN.

Ainsi $E_{r \text{ max}}$ sera supérieur à $E_c(B^-)$ et l'on posera

$$E_c(B^-) = E_{r \text{ max}} - \alpha [\beta K T E_c(B^-)]^{1/2} \quad (\text{III.4})$$

où α est un paramètre qui dépend de la distribution angulaire des ions et de la façon d'obtenir $E_{r \text{ max}}$ à partir de la courbe de retardement de l'ion.

$W^{1/2}$ dépend de la température du gaz, de l'énergie cinétique de l'ion B^- et du rapport m_B/M_{ABC} .

Dans toutes les molécules étudiées par nous, seuls les ions H^- sont formés avec une énergie cinétique mesurable. Pour ces ions $\beta = m_H/M_{HAC}$ est petit et $W_{1/2}$ sera donc de l'ordre de 100 meV.

Nous n'en tiendrons donc pas compte et nous supposons que $E_{r \max} = E_c(H^-)$

$E_{r \max}$ sera déterminé par extrapolation linéaire de la courbe de retardement de l'ion, jusqu'à intersection avec l'axe. On pourra alors construire la courbe $E_{r \max}$ en fonction de l'énergie des électrons. Si E^* est nul ou constant, cette courbe aura une pente déterminée par (III.3). Si les mesures d'énergie cinétique et l'échelle d'énergie sont correctes, l'extrapolation linéaire de cette droite à $E_{r \max} = 0$ doit conduire à la bonne valeur de $[(D - A) + E^*]$.

Nous avons mesuré l'énergie cinétique des différents ions produits par attachement électronique dissociatif sur H_2S . Ces mesures ont été faites avec la chambre de collisions "cylindre-grille" en "R.P.D." suivant la méthode décrite au paragraphe II.B.2.

Cas des ions HS^-

La figure (III.2) représente le courant d'ions HS^-/H_2S en fonction du potentiel retardateur $E_R = V_{cyl} - V_G$, l'énergie des électrons étant de 2,2 eV.

L'extrapolation linéaire jusqu'à intersection avec l'axe conduit à $E_{R \max} = 100$ meV. A ces 100 meV doit s'ajouter la valeur des potentiels de contact entre la grille et le cylindre collecteur.

Ceux-ci sont estimés à 40 mV à partir de la mesure de l'énergie cinétique des ions H_2S^+ à 13,5 eV.

Donc la valeur de $E_{R \max}$ à considérer est de 140 meV.

Calculons l'énergie cinétique théorique qu'ont les ions HS^- , formés par attachement dissociatif à 2,2 eV, à partir de l'équation (III.3) :

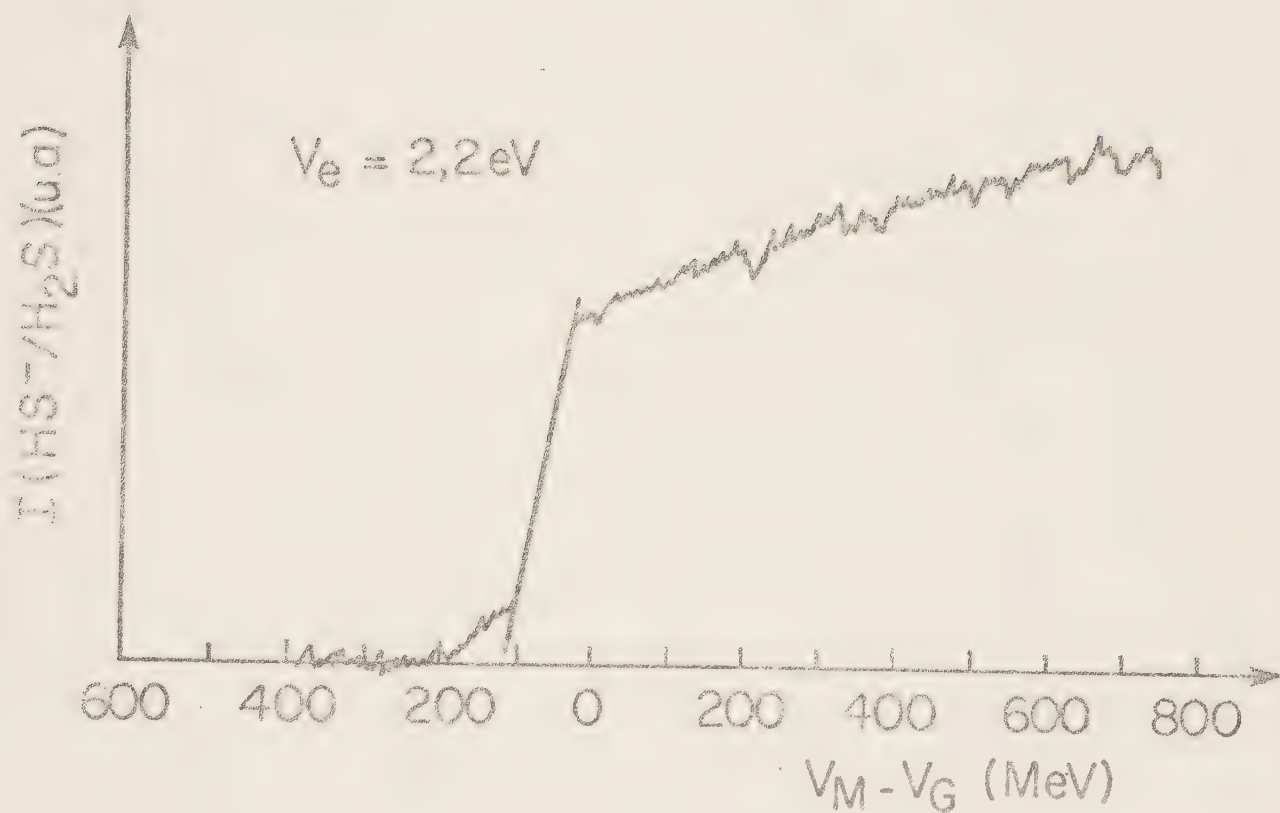


figure III.2. : Courbe de retardement des ions $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ à 2,2 eV.

$$E_{\text{cth}}(\text{HS}^-) = (1 - \frac{33}{34})(2,2 - 1,55)$$

Nous obtenons :

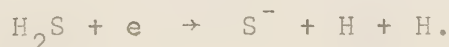
$$E_{\text{cth}}(\text{HS}^-) \leq 20 \text{ meV.}$$

La différence entre cette valeur et $E_{\text{R max}} = 140 \text{ meV}$ est attribuée au terme $\alpha [\beta K T E_{\text{cth}}(\text{HS}^-)]^{1/2}$ (éq.III.4) qui représente l'agitation thermique des molécules H_2S . Vu le manque de précision sur les mesures, nous n'avons pas fait d'étude pour d'autres valeurs de V_e .

Cas des ions S^-

La courbe $I(\text{S}^-) = f(E_{\text{R}})$ à 9,5 eV est représentée sur la figure (III.3).

A 9,5 eV les ions S^- sont formés suivant le schéma :



L'énergie minimum nécessaire pour former ces ions est de 5,38 eV. Cette valeur est obtenue à partir des énergies de dissociation mesurées par DIBELER et LISTON⁽⁴⁶⁾ et de l'affinité électronique de S (2,07 eV) donnée par W.C.LINEBERGER et B.W.WOODWARD⁽⁵⁰⁾.

Ainsi on calcule que l'énergie cinétique théorique des ions S^- à 9,5 eV est de l'ordre de 250 meV.

Il n'est pas possible d'obtenir $E_{\text{R max}}$ par extrapolation linéaire de la courbe (III.3) car on ne peut déterminer le zéro du courant d'ions S^- .

Ceci est dû à la présence d'ions $\text{H}^-/\text{H}_2\text{S}$ formés avec plusieurs électron-volts d'énergie cinétique. En effet la courbe (III.1) nous suggère que le deuxième pic H^- a une queue importante vers les hautes énergies qui se confond avec le pic d'ions S^- .

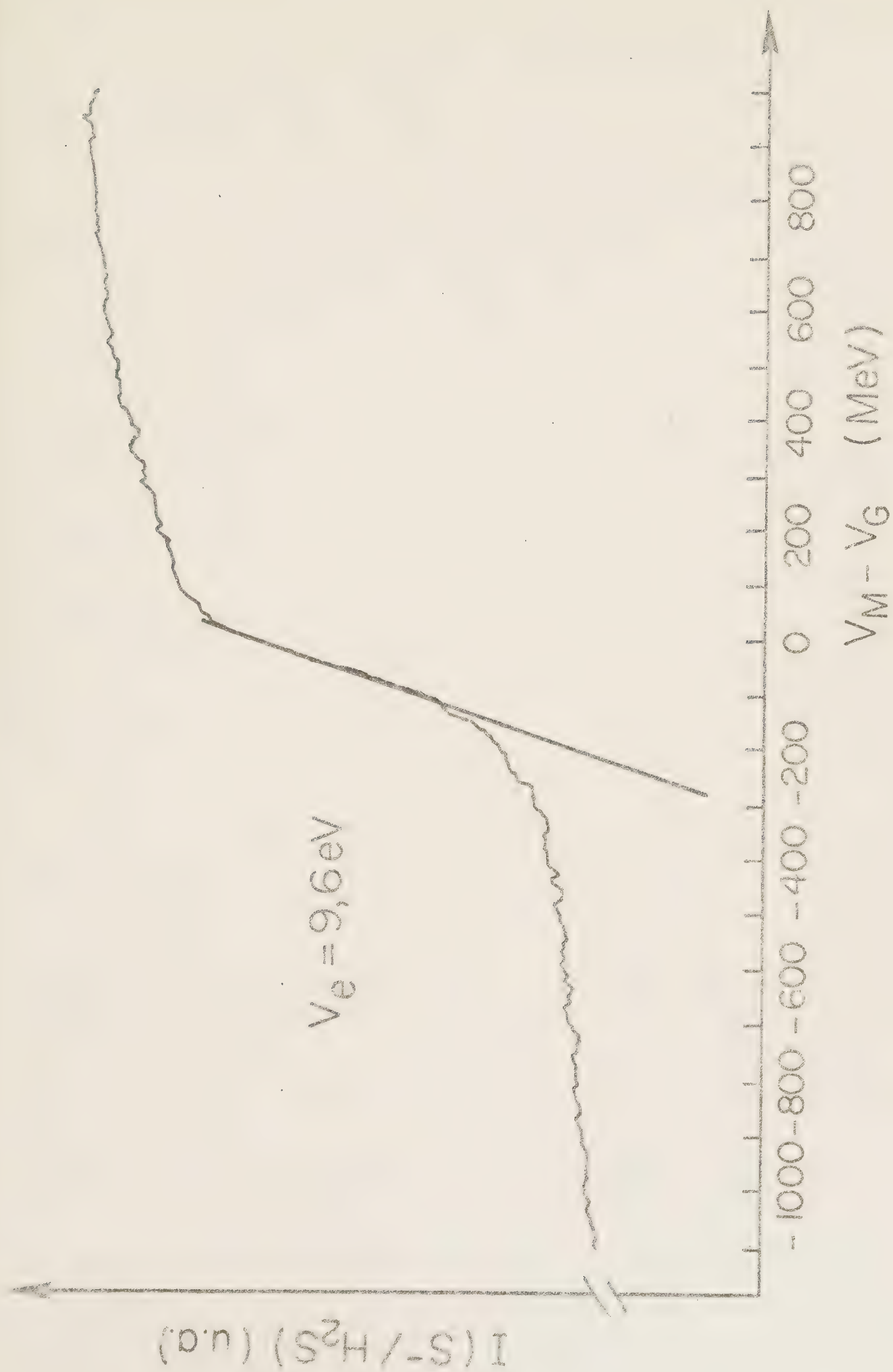


figure III.3. : Courbe de retardement des ions S^-/H_2S à 9,6 eV.

Cas des ions H^-/H_2S

Il a été possible de faire pour ces ions des mesures de $E_{R \text{ max}}$ à différentes valeurs de l'énergie des électrons.

Nous avons représenté sur la figure (III.4) le courant d'ions H^- en fonction du potentiel retardateur à $V_e = 5,35 \text{ eV}$, c'est-à-dire au maximum du premier pic H^- . La valeur de $E_{R \text{ max}}$ obtenue à partir de cette courbe est de $2,10 \pm 0,05 \text{ eV}$. Cette valeur tient compte des potentiels de contact.

La figure (III.5.a) représente la courbe $I(H^-) = f(V_e)$. Nous avons matérialisé par des croix les différentes valeurs de V_e utilisées pour faire des mesures de $E_{R \text{ max}}$.

Sur la figure (III.5.b) nous avons porté les valeurs correspondantes de $E_{R \text{ max}}$.

Ces points s'alignent sur une droite unique de pente voisine de 1. Cette valeur correspond au facteur $(1 - \beta)$ de l'équation (III.3) :

$$(1 - \beta) = (1 - \frac{m_H}{m_{H_2S}}) \approx 0,97 .$$

L'extrapolation de cette droite à l'axe conduit à

$$E^* + (D - A) = 3,2 \pm 0,1 \text{ eV}.$$

Nous discuterons, au paragraphe III.A.2., à la lumière de ces résultats sur l'énergie cinétique des ions H^- , l'état des fragments H^- et HS produits dans ce domaine d'énergie, et l'exactitude de notre échelle d'énergie.

c) Sections efficaces totales de formation des ions négatifs dans H_2S

Pour chacun des pics, la valeur de la section efficace a été déterminée en mesurant le rapport entre le courant d'ions négatifs obtenu en collection totale et le courant total d'ions positifs I^+ à 75 eV (tableau 3).

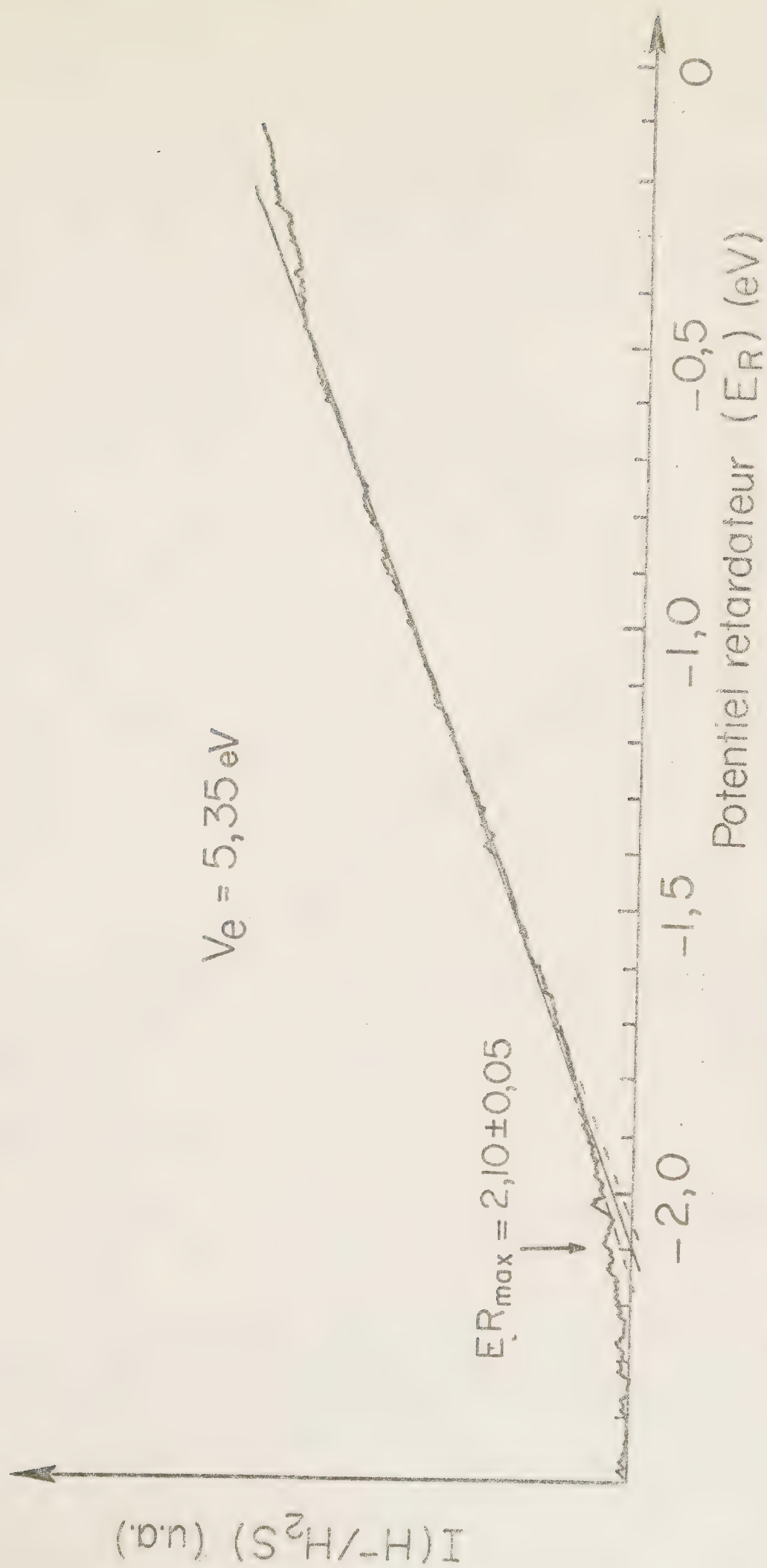
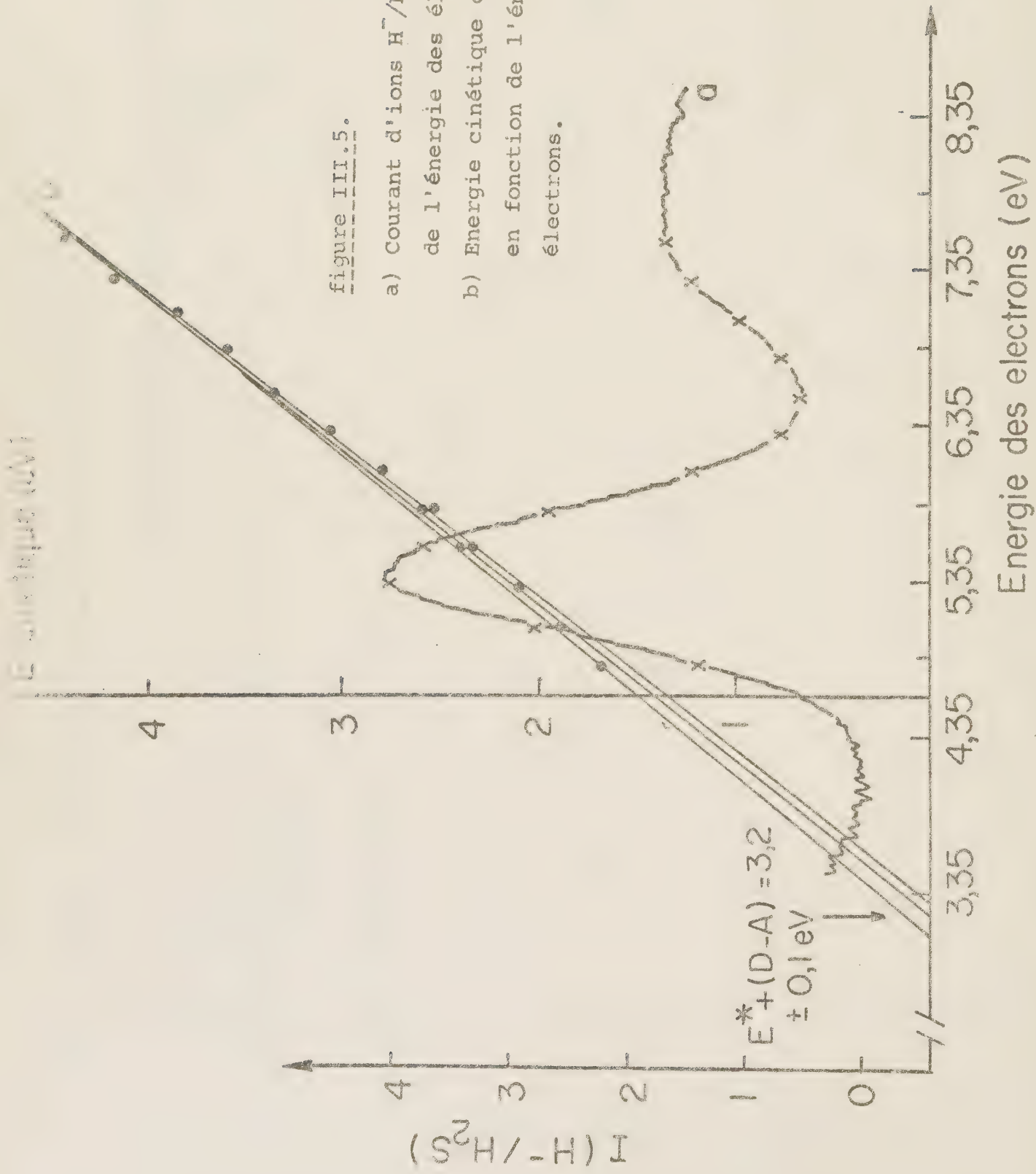


figure III.4. : Courbe de retardement des ions $\text{H}^-/\text{H}_2\text{S}$ à $5,35 \text{ eV}$.



Ces rapports sont constants et indépendants de la pression comme on peut le voir sur la figure (III.6) : cette figure représente les courants d'ions HS^- à 2,2 eV (6a) et d'ions H^- à 5,35 eV (6b) en fonction du courant d'ions positifs à 75 eV pour diverses valeurs de la pression, le courant électronique étant constant.

La valeur absolue des sections efficaces est alors obtenue en multipliant ces rapports par la valeur absolue de la section efficace d'ionisation positive totale dans H_2S à 75 eV.

OTVOS et STEVENSON⁽⁵¹⁾ d'une part, et LAMPE, FRANKLIN et FIELD⁽⁵²⁾ d'autre part, ont mesuré la section efficace d'ionisation positive dans H_2S à 75 eV relative à celle de l'Argon.

Ces valeurs sont respectivement de 1,2 et de 1,82. La valeur de LAMPE, exempte des effets de discrimination existant dans un spectromètre de masse, a été retenue. La valeur absolue de la section efficace d'ionisation dans l'Argon mesurée par RAPP et ENGLANDER-GOLDEN⁽⁵³⁾ est enfin utilisée pour obtenir :

$$\sigma_{+75 \text{ eV}}(\text{H}_2\text{S}) = 5,12 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Utilisant cette valeur et les différents rapports $\text{I}^-/\text{I}_{75 \text{ eV}}^+$, nous obtenons les sections efficaces totales de formation des ions HS^- , H^- et S^- (tableau 3).

d) Effets isotopiques

La figure (III.7) représente le courant d'ions négatifs dans $\text{D}_2\text{S}^{(*)}$ en fonction de l'énergie des électrons jusqu'à 6 eV.

En comparant les figures (III.1) et (III.7), on voit immédiatement que le premier pic (HS^- ou DS^-) est beaucoup moins intense dans D_2S que dans H_2S , ce qui indique que

(*) D_2S a été fourni par "Merk, Sharp et Dhome".

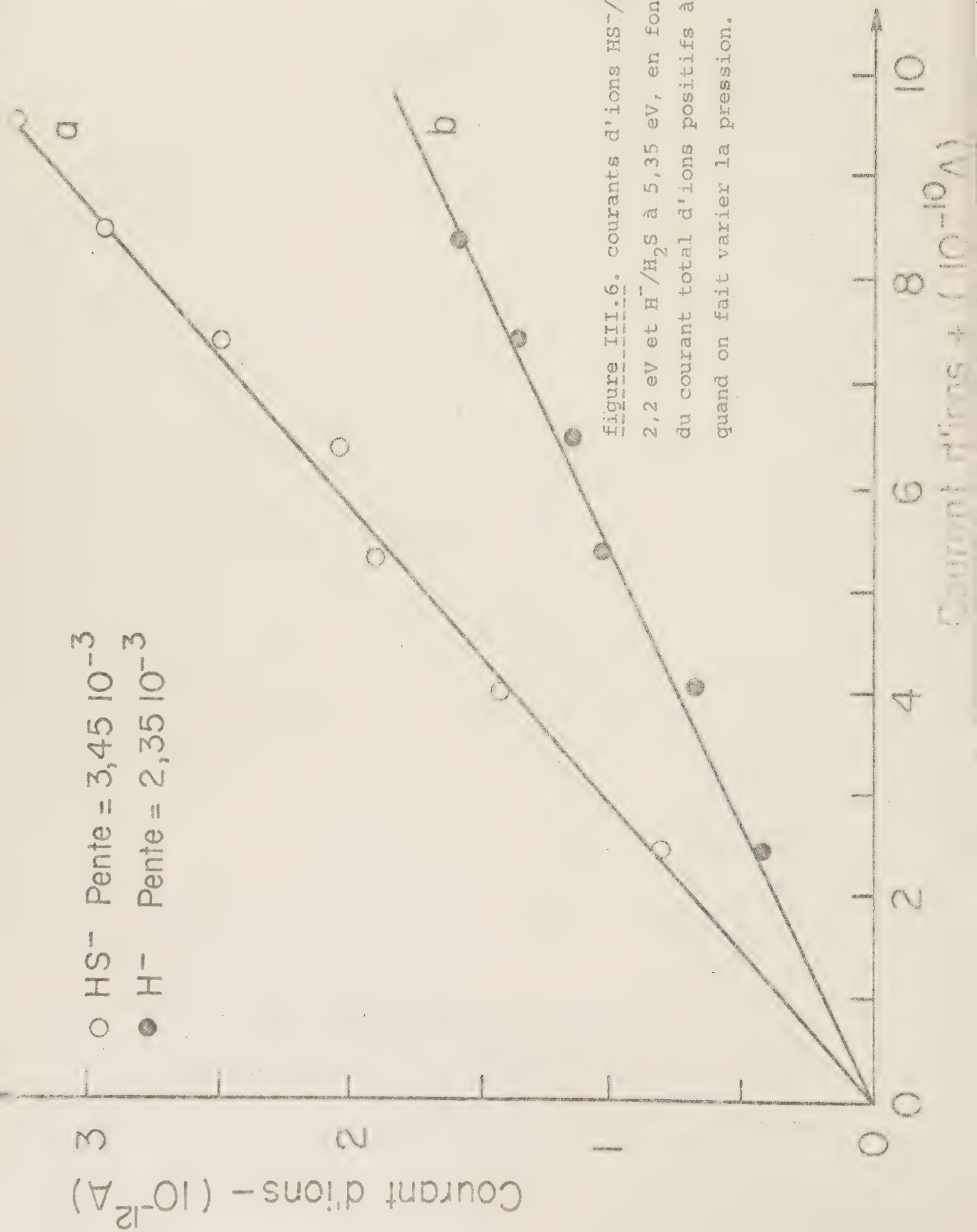


figure III.6. courants d'ions $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ à 2,2 eV et $\text{H}^-/\text{H}_2\text{S}$ à 5,35 eV, en fonction du courant total d'ions positifs à 75 eV, quand on fait varier la pression.

ions	Potentiers d'apparition des ions dans H ₂ S (eV)	Energies du maximum des courbes d'ionisation	Réf.
HS ⁻	2,19 $\pm$ 0,1	2,75	(45)
	1,56	2,27	(44)
	1,45 $\pm$ 0,1	2,2 $\pm$ 0,1	ce travail
H ⁻	4,25 $\pm$ 0,1	5,35 $\pm$ 0,1	ce travail
H ⁻		7,65 $\pm$ 0,1	ce travail
S ⁻		9,6 $\pm$ 0,1 eV	ce travail

TABLEAU 2

Energies des seuils et des maxima des courbes de sections efficaces d'attachement dans H₂S.

--:--:--

E (eV)	I ⁻ /I ⁺	⁻ (10 ⁻¹⁸ cm ²)
2,2	3,45 10 ⁻³	1,77
5,35	2,35 10 ⁻³	1,2
7,65	≈ 0,7 10 ⁻³	0,35
9,6	≈ 0,9 10 ⁻³	0,45

TABLEAU 3

Sections efficaces d'attachement dans H₂S

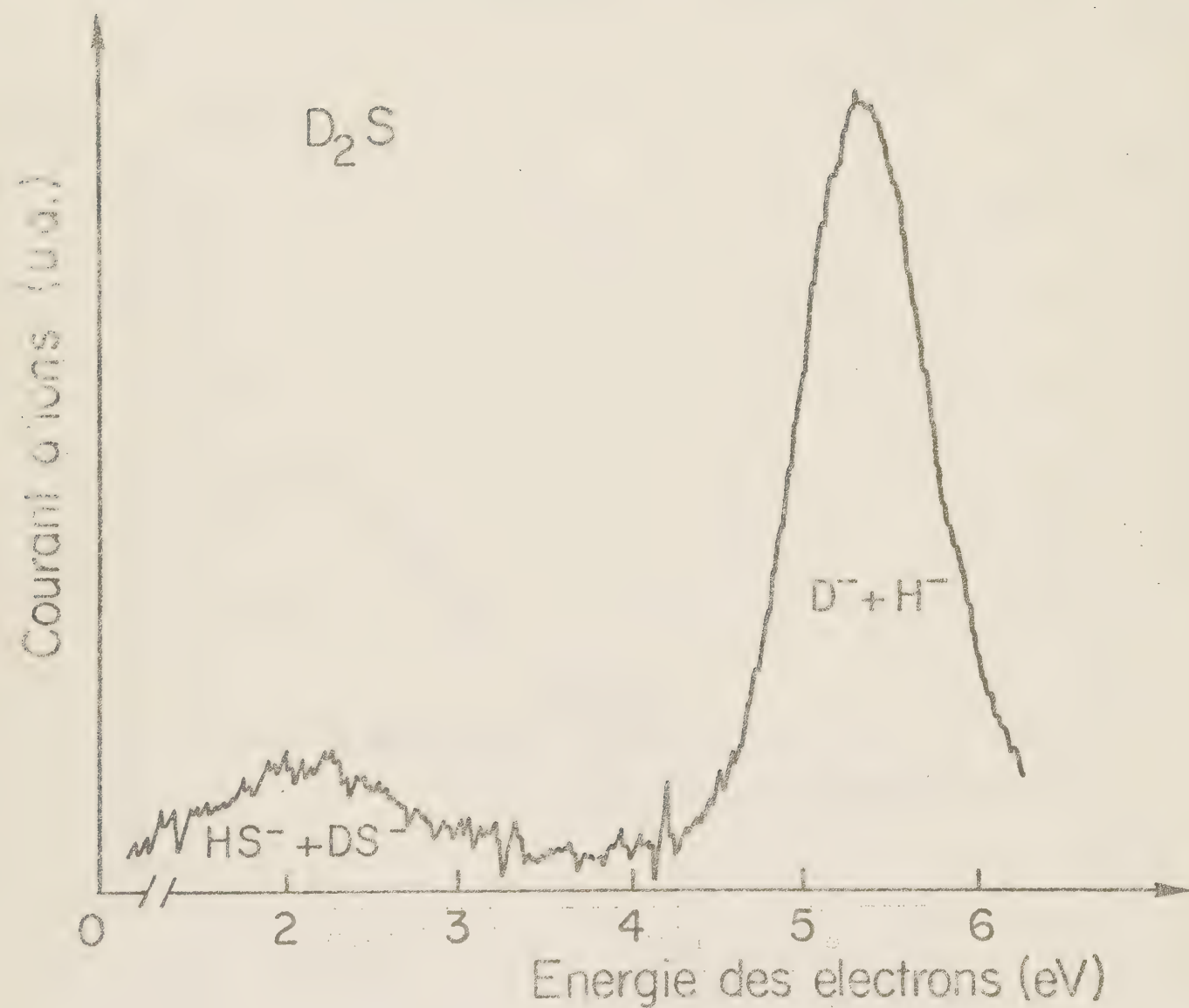


figure III.7. : Courant d'ions négatifs dans D_2S en fonction de l'énergie des électrons.

l'effet isotopique est grand. Dans ce cas, une trace d'impureté HDS ou H_2S dans D_2S peut contribuer de façon non négligeable au courant d'ions.

D_2S contenant 3 % d'H, et notre appareil à ionisation totale ne comportant pas d'analyse en masse, il devenait impossible pour nous de faire des mesures quantitatives correctes.

M. TRONC, dans le cadre de sa thèse, a mesuré à l'aide d'un spectromètre de masse et interprété les différents effets isotopiques dans H_2S , HDS et D_2S .

Nous donnons ses résultats :

- Processus à 2,2 eV

$$\sigma(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S})/\sigma(\text{HS}^-/\text{HDS}) = 14 \pm 3$$

$$\sigma(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S})/\sigma(\text{DS}^-/\text{HDS}) = 1,23 \pm 0,04$$

$$\sigma(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S})/\sigma(\text{DS}^-/\text{D}_2\text{S}) = 25 \pm 3$$

- Processus à 5,35 eV

$$\sigma(\text{H}^-/\text{H}_2\text{S})/\sigma(\text{H}^-/\text{HDS}) = 0,68 \pm 0,04$$

$$\sigma(\text{H}^-/\text{H}_2\text{S})/\sigma(\text{D}^-/\text{HDS}) = 1,66 \pm 0,08$$

$$\sigma(\text{H}^-/\text{H}_2\text{S})/\sigma(\text{D}^-/\text{D}_2\text{S}) = 1,33 \pm 0,07$$

- Processus à 9,5 eV

$$\sigma(\text{S}^-/\text{HDS})/\sigma(\text{S}^-/\text{H}_2\text{S}) = 0,58 \pm 0,07$$

$$\sigma(\text{S}^-/\text{D}_2\text{S})/\sigma(\text{S}^-/\text{H}_2\text{S}) = 0,37 \pm 0,02.$$

III.A.2. Discussiona) Processus donnant $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$

La configuration électronique de H_2S à l'état fondamental est :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^2(2b_2)^2(5a_1)^2(2b_1)^2 \quad {}^1A_1.$$

La première orbitale vide est $6a_1$. Cette orbitale est antiliante puisque les états $\dots(2b_1)(6a_1){}^1B_1$ et $\dots(5a_1)(2b_1)^2(6a_1){}^1A_1$ de H_2S^* sont répulsifs⁽⁵⁴⁾.

Ainsi l'état fondamental de H_2S^- de configuration électronique $\dots(5a_1)^2(2b_1)^2(6a_1)^2{}^1A_1$ sera un état répulsif, puisqu'il ne diffère des précédents que par le peuplement des orbitales non liantes $2b_1$ et $6a_1$. En fait l'état homologue de H_2O , qui a été calculé théoriquement par la méthode INDO, a été trouvé faiblement attractif⁽¹⁰⁾.

Cet état conduit à la formation de HS^- puisque HS^- est le premier ion formé quand l'énergie des électrons augmente. Il est corrélé aux fragments $\text{H}({}^2S) + \text{HS}^-({}^1\Sigma^+)$.

A faible distance internucléaire le potentiel d'interaction entre ces fragments sera fortement répulsif puisque $\text{HS}^-({}^1\Sigma^+)$ a une structure de couche complète.

A grande distance internucléaire, le potentiel d'interaction entre les fragments H et HS^- sera du type ion-dipole induit, c'est-à-dire de la forme $-(e^2\alpha/2)R^{-4}$ où α est la polarisabilité de H .

Ainsi la courbe de potentiel de H_2S^- peut ne pas être totalement répulsive et présenter un minimum peu profond aux grandes distances internucléaires.

Comparaison avec la théorie (*)

L'expression de la section efficace (équation I.13) donnée par O'MALLEY, a été utilisée. Nous avons supposé que le système se comporte comme une molécule diatomique. Ainsi l'énergie potentielle sera exprimée en fonction de R, la distance entre HS et H.

Dans l'expression de la section efficace d'attachement dissociatif (équation I.17), l'exposant de l'exponentielle est proportionnel à $\mu^{1/2}$ et le facteur préexponentiel à $\mu^{1/4}$.

Utilisant la valeur de l'effet isotopique exprimée par

$$\sigma(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S})/\sigma(\text{DS}^-/\text{D}_2\text{S})$$

et la valeur absolue de la section efficace totale de formation des ions HS^- , nous avons calculé le facteur préexponentiel et l'exposant.

On obtient 6.10^{-15} cm^2 et - 8,5 respectivement. La section efficace de formation des ions HS^- à 2,2 eV se met sous la forme

$$\sigma(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}) = 6.10^{-15} \exp(-8,5) \text{ cm}^2.$$

6.10^{-15} cm^2 est la section efficace de formation des ions H_2S^- . Cette valeur est exceptionnellement grande⁽¹¹⁾.

L'exposant de l'exponentielle est très grand aussi, ce qui indique que le processus de rééjection de l'électron par H_2S^- est prépondérant.

Nous avons souligné au chapitre A.1.a que la courbe d'ionisation $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ ne présentait pas la forme caractéristique d'un processus à seuil vertical. Nous avons cherché à expliquer par le calcul⁽¹¹⁾ la forme du pic $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ en paramétrant la courbe d'énergie potentielle complexe de l'ion négatif transitoire H_2S^- : $V_f(R) - i\Gamma_a(R)/2$.

(*) Ces calculs ont été conduits par M^{me} FAYARD sur calculatrice UNIVAC 1108.

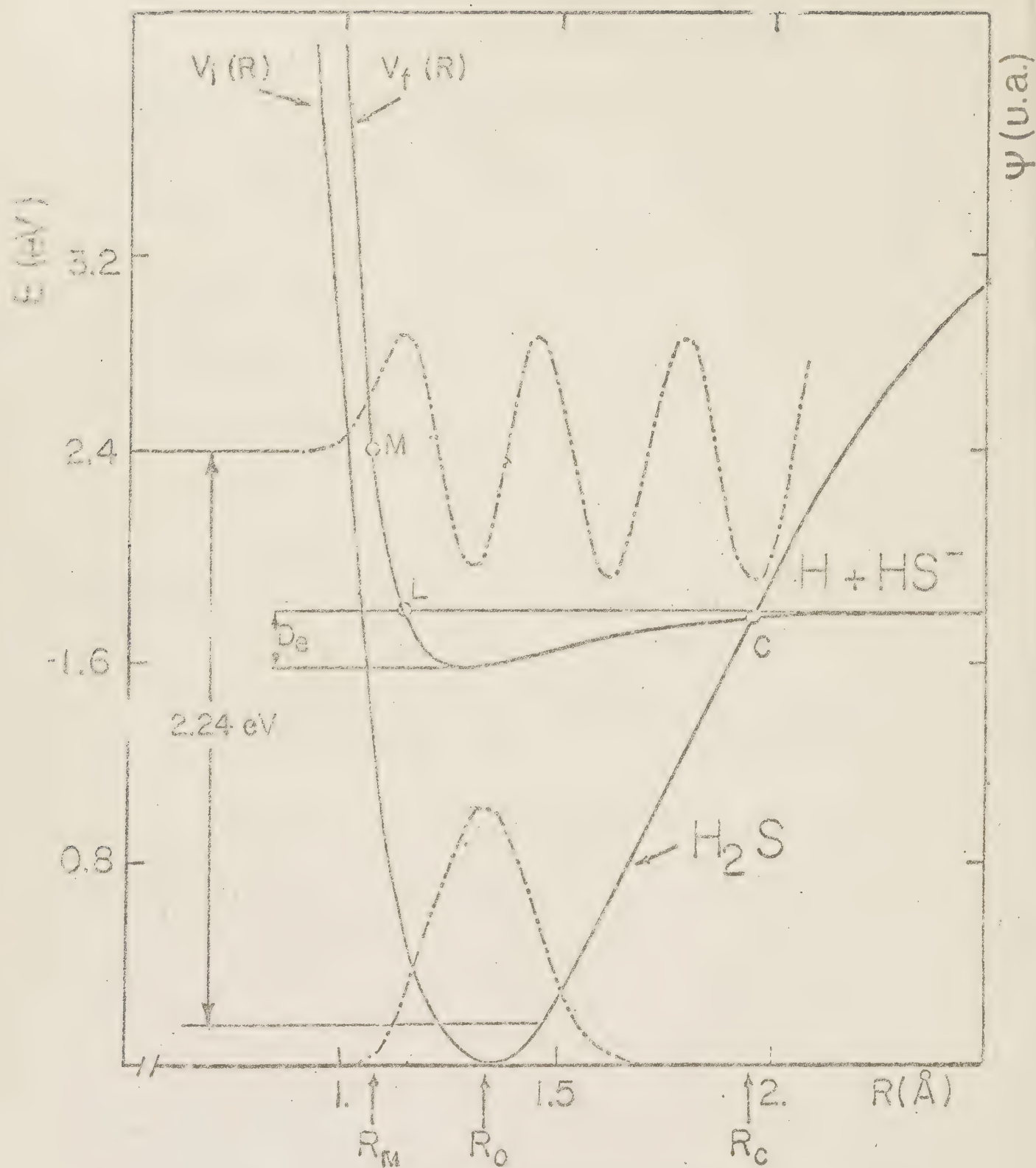


Figure III.8. : Courbes d'énergie potentielle et fonctions d'onde vibrationnelles.

La courbe de potentiel supérieure est une fonction de Morse ayant pour paramètres $R_M = 1,07 \text{ Å}$, $V_f'(R_M) = 14,5 \text{ eV/Å}$ et $D_e = 0,2 \text{ eV}$.

Pour $V_f(R)$ nous avons pris une fonction de MORSE représentée sur la figure (III.8). En effet CLAYDON, SEGAL et TAYLOR⁽¹⁰⁾ ont prévu pour H_2O^- (Fig.I.9) un état 1A_1 corrélé aux fragments OH^- et H peu liant dont le potentiel dans la zone de FRANCK-CONDON est toujours en-dessous de la limite de dissociation. Ainsi cet état ne donnerait pas d'ions OH^- en accord avec les résultats expérimentaux. H_2S étant électroniquement semblable à H_2O , une forme de courbe de potentiel du type choisi est plausible pour H_2S^- .

Les paramètres de la fonction de MORSE sont R_M , $V_f'(R_M)$ et D_e , que nous définissons comme suit :

- Le maximum de la courbe d'ionisation étant à 2,2 eV, R_M est tel que

$$V_f(R_H) = 2,2 + 0,5 \text{ } hv_H$$

hv_H choisi est la moyenne entre hv_1 et hv_3 pour H_2S . Ainsi R_M est la distance internucléaire associée à l'énergie du maximum.

- $V_f'(R_M)$ est la valeur absolue de la pente à R_M .

- D_e est la profondeur du puits de la fonction de MORSE (Fig.III.8).

Nous avons mis $\Gamma_a(R)$ sous la forme :

$$\Gamma_a(R) = \Gamma_m \left[\frac{V_f(R) - V_i(R)}{V_f(R_M) - V_i(R_M)} \right]^\beta$$

où $\beta = l + 1/2$, l étant le moment angulaire de la particule émise par l'état résonnant.

$$\Gamma_a(R) = 0 \text{ si } R > R_c$$

$V_i(R)$ est la courbe de potentiel de l'état fondamental de H_2S définie par l'énergie de dissociation $D_0 = 3,8719$ eV, la distance internucléaire d'équilibre R_0 et $hv_H = 0,328$ eV.

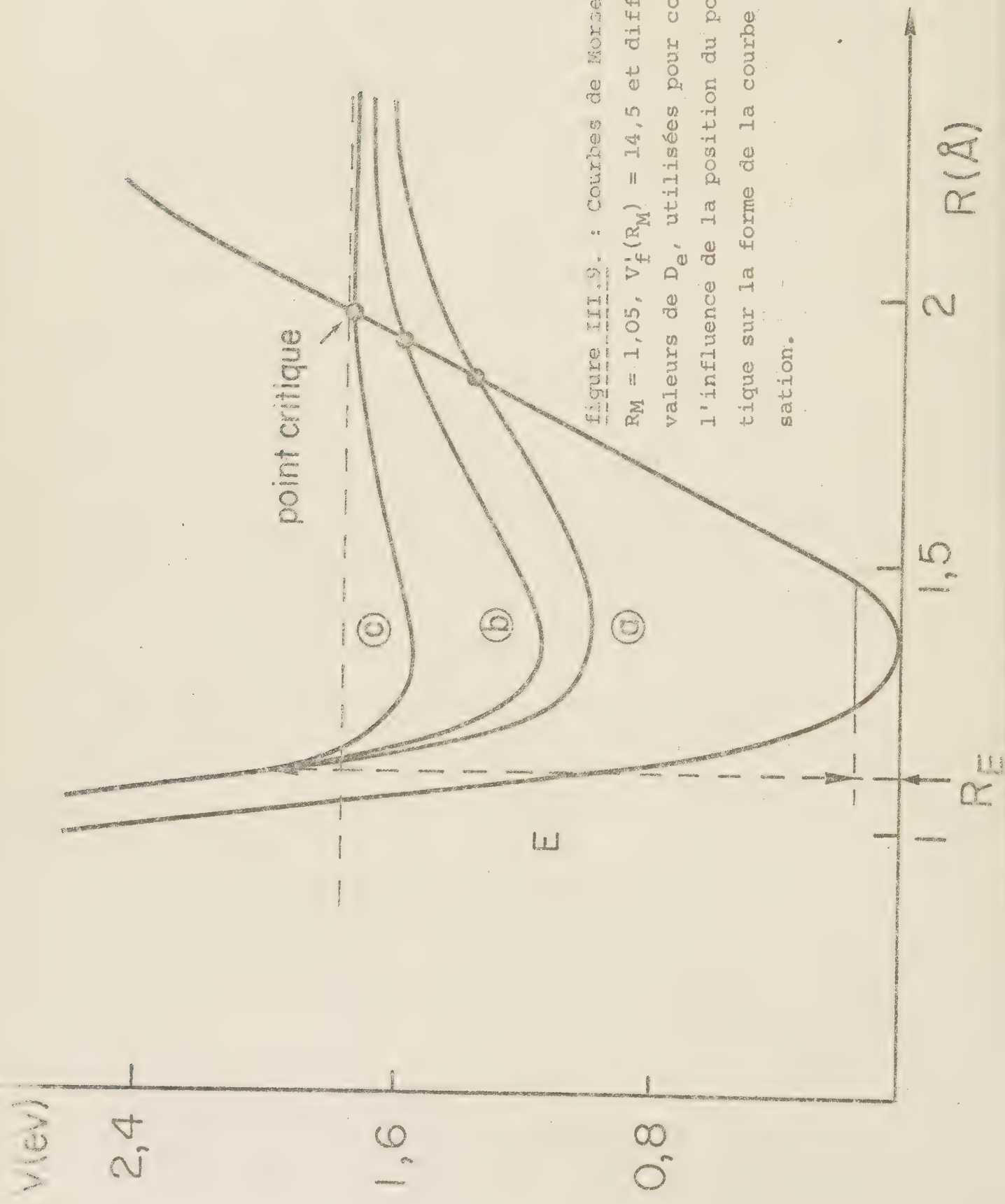


figure III.9. : Courbes de Morse, avec $R_M = 1,05$, $V'_f(R_M) = 14,5$ et différentes valeurs de D_e , utilisées pour connaître l'influence de la position du point critique sur la forme de la courbe d'ionisation.

Bien que la formule d'O'MALLEY (équation I.13) soit fausse⁽¹¹⁾ pour des potentiels de type choisi pour $V_f(R)$, nous l'utiliserons pour avoir une description approchée du processus.

D'après la figure (III.8) nous voyons que si $\Gamma_a = 0$, la courbe d'ionisation aura la forme caractéristique d'un processus à seuil vertical.

Si Γ_a est différent de zéro, le facteur de survie modifie la forme de la courbe d'ionisation : la courbe (III.10.c) est obtenue en prenant $\Gamma_m = 0,4$ eV et $\beta = 0,5$.

Pour mieux comprendre le rôle du facteur de survie, nous avons calculé le temps de dissociation classique dans deux cas :

- le cas où la transition vers l'état résonnant se fait au point M (maximum de la section efficace). Nous trouvons que le point représentatif atteint C en $7,5 \cdot 10^{-15}$ s.

- le cas où la transition se fait en L près du seuil : le point représentatif atteint C en $37 \cdot 10^{-15}$ s.

Ceci est dû au fait que lorsque le point représentatif arrive de L, l'énergie cinétique en C est très faible. Elle est au contraire importante si le point représentatif vient de M.

Ces différences dans le temps de dissociation se répercutent sur les probabilités de survie.

On peut ainsi penser que la forme de la courbe d'ionisation dépendra fortement de la position du point critique C par rapport à la limite de dissociation.

Sur la figure (III.9) nous avons représenté 3 courbes de MORSE avec les mêmes paramètres R_M et $V_f'(R_M)$, mais avec des D_e différents. Nous avons alors fixé β à 0,5 et ajusté Γ_m pour obtenir un exposant égal à - 8,5.

Les courbes d'ionisation correspondantes sont représentées sur la figure (III.10).

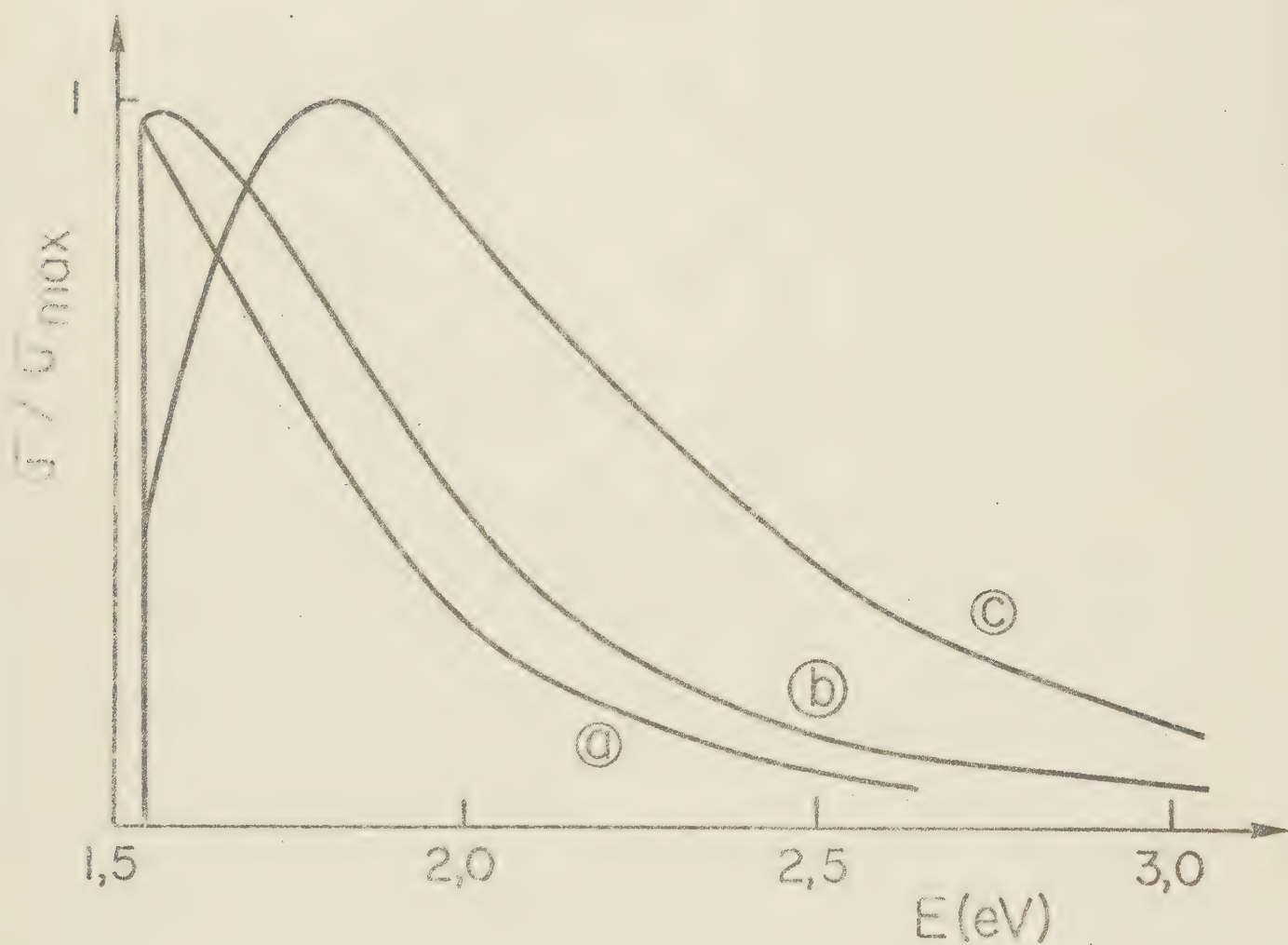


figure III.10. : Sections efficaces calculées normalisées à leur maximum.

Les lettres a, b et c désignent les courbes de la figure III.9.

Puisque nous obtenons (figure III.10.c) une courbe d'ionisation dont la forme est comparable à celle de $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$, nous pouvons conclure que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une courbe de potentiel $V_f(R)$ semblable à celle de la figure (III.8).

Le résultat expérimental le plus frappant est que la courbe d'ionisation ne présente pas un seuil vertical. Nous l'avons expliqué ici, dans un modèle diatomique, par un temps de dissociation très long quand la transition s'effectue près du seuil. Cependant il n'est pas sûr que le modèle diatomique soit bien adapté au calcul des temps de dissociation, et il est possible que ce phénomène soit caractéristique d'une molécule polyatomique.

b) Processus donnant $\text{H}^-/\text{H}_2\text{S}$

Nous discuterons de l'état des fragments H^- et HS en se reportant aux résultats obtenus sur l'énergie cinétique des ions H^- .

Nous avons trouvé que les points représentant l'énergie cinétique des ions H^- en fonction de l'énergie des électrons (pour les 2 pics H^-) s'alignent sur une droite unique de pente voisine de 1. Ceci indique que les fragments produits par attachement dissociatif sur H_2S sont les mêmes à distance internucléaire infinie et que la même espèce d'ions H^- est formée dans le domaine d'énergie des 2 pics.

L'extrapolation linéaire de la droite (figure III.5.b) jusqu'à une énergie cinétique nulle nous donne $[(D - A) + E^*] = 3,2 \pm 0,1$ eV. La valeur théorique de $[D(\text{H} - \text{HS}) - A(\text{H})]$ est 3,12 eV (§ A.1.a). En rapprochant ces deux valeurs, nous pouvons conclure :

- $E^* = 0$, les fragments sont formés dans l'état fondamental

- Notre échelle d'énergie est correcte puisque la valeur expérimentale de la quantité $[(D - A) + E^*]$ a été obtenue en supposant que le maximum du premier pic H^- est à

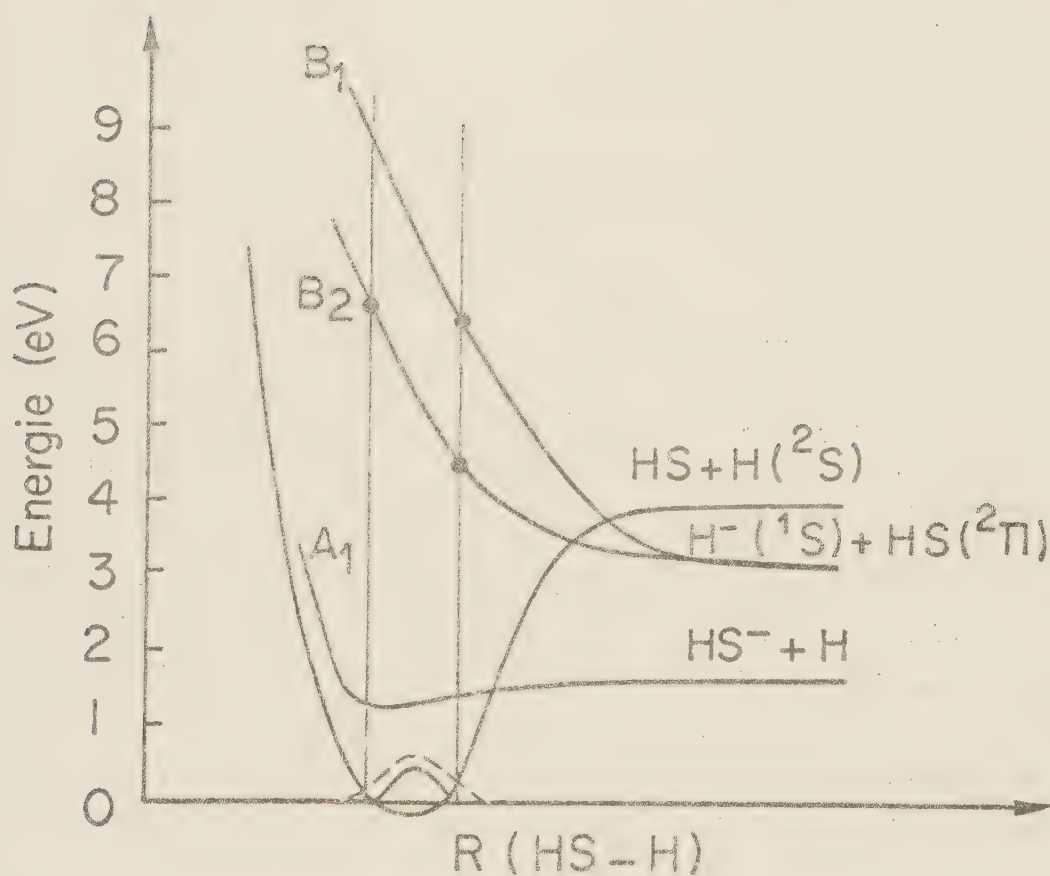


figure III.11. : Diagramme d'énergie potentielle "plausible" pour l'ion H_2S^- .

5,35 $\pm$ 0,1 eV, valeur obtenue en étalonnant à partir des courbes d'établissement du courant électronique.

Nous avons représenté sur la figure (III.11) les courbes de potentiel "plausible" pour les deux états de l'ion H_2S^- correspondant aux deux pics d'ions H^- .

Dans cette figure, les points d'intersections des courbes de potentiel avec les droites délimitant la zone de FRANCK-CONDON sont obtenus à partir de la figure (III.1).

En effet, puisque l'effet isotopique est faible, la probabilité de survie est voisine de 1, dans ces conditions les courbes d'ionisation doivent être obtenues par réflexion de la probabilité de présence ψ_0^2 sur les courbes de potentiel. Cette procédure simple ne pouvait pas être utilisée dans le cas de HS^- car la probabilité de survie, très petite, modifiait profondément la courbe d'ionisation.

Ces résultats sur les processus donnant les ions $\text{H}^-/\text{H}_2\text{S}$ sont semblables à ceux obtenus pour les ions $\text{H}^-/\text{H}_2\text{O}$ par G.J.SCHULZ⁽¹⁹⁾.

Sur la figure (III.11) nous avons corrélié $\text{H}^-(1s) + \text{HS}(^2\pi)$ aux états B_2 et B_1 de H_2S^- par analogie avec les états $^2\text{B}_2$ et $^2\text{B}_1$ de H_2O^- calculés par CLAYDON, SEGAL et TAYLOR⁽¹⁰⁾.

c) Processus donnant $\text{S}^-/\text{H}_2\text{S}$

La courbe représentant le courant d'ions S^- de H_2S en fonction de l'énergie des électrons, obtenue en spectrométrie de masse, présente 3 pics :

- Le premier et le deuxième pic S^- contribuent respectivement au premier et au deuxième pic de la courbe d'ionisation de H_2S (Fig.III.1).

- Le troisième pic S^- est très large et s'étend de 7,8 à 11,5 eV. Ce pic peut être la superposition de deux pics correspondant chacun à un état de H_2S^- .

CLAYDON, SEGAL et TAYLOR⁽¹⁰⁾ ont prévu pour H_2O , que les fragments $\text{O}^-(^2\text{P}) + \text{H}_2\ ^1\Sigma^+$ se corrèlaient aux trois états de $\text{H}_2\text{O}^-(^2\text{A}_1, ^2\text{B}_2, ^2\text{B}_1)$, l'état $^2\text{A}_1$ ne conduisant pas à la formation d'ions négatifs observables.

Par analogie, on attribue les trois premiers pics $\text{S}^-/\text{H}_2\text{S}$ aux états A_1, B_2 et B_1 de H_2S^- .

Un quatrième état de H_2S^- ne peut être corrélé à $\text{H}_2\ ^1\Sigma^+ + \text{S}^-(^2\text{P})$ puisque seuls trois états H_2S^- résultent de ces fragments. Ce quatrième état doit donc être corrélé à $\text{H}_2^* + \text{S}^-(^2\text{P})$. Le premier état excité de H_2 est l'état répulsif $^3\Sigma_u^+$. Donc le quatrième état doit être corrélé à $\text{H} + \text{H} + \text{S}^-$. L'état correspondant de H_2O^- (expliquant le pic O^- à 12 eV) n'a pas été calculé par Taylor et al.

Pour conclure cette étude sur H_2S , nous pouvons dire que les résultats obtenus sont très semblables à ceux obtenus sur H_2O (§ I.A.2).

La différence essentielle est que l'état le plus bas de $\text{H}_2\text{O}^-(^2\text{A}_1)$ ne conduit pas à la formation d'ions négatifs en quantité mesurable. CLAYDON et al. l'expliquent par le fait que cet état serait stable dans la région de FRANCK-CONDON. Notre travail montre que cette explication est plausible, mais suggère également une autre interprétation : il se peut que la probabilité de survie soit très faible. Des expériences à température élevée permettraient de choisir entre les deux explications. En effet, en excitant les niveaux vibrationnels supérieurs, on élargirait la zone de FRANCK-CONDON : si les ions OH^- apparaissent alors, c'est que la probabilité de survie n'est pas responsable de leur non-observation.

III.B. $C_2H_2 - C_2D_2$

Introduction

Les études sur C_2H_2 et C_2D_2 ont été faites avec la chambre de collisions à plaques parallèles sans utiliser la méthode "R.P.D." à cause de la faible intensité du courant d'ions négatifs.

Les expériences ont été faites avec différentes valeurs du courant électronique (50 à 300 nA), les pressions de gaz utilisées variant de 10^{-4} à 10^{-3} torr. L'acétylène a été fourni par "Mathesson C°" ; la pureté est supérieure à 99,6 %.

L'acétylène deutéré a été fourni par "Merk, Sharp et Dhome" ; la pureté à la mise en ampoule est de 99 % minimum.

III.B.1. Résultats expérimentaux

a) Spectre des ions négatifs formés par attachement dissociatif sur C_2H_2 et C_2D_2

Les figures (III.12) et (III.13) représentent le courant total d'ions négatifs dans C_2H_2 et C_2D_2 respectivement en fonction de l'énergie des électrons incidents. Ces courbes sont obtenues sans utiliser la méthode "R.P.D.".

L'identification des ions a été faite en spectrométrie de masse par M. TRONC au laboratoire⁽²¹⁾, par R. LOCHT⁽⁵⁵⁾ et par VON TREPKA⁽⁵⁶⁾ :

- Le premier pic est attribué aux ions $C_2H^-(C_2D^-)$,
- Le deuxième pic est dû aux ions $H^-(D^-)$, C_2^- et $C_2H^-(C_2D^-)$,
- Les deux derniers pics sont dûs aux ions C_2^- .

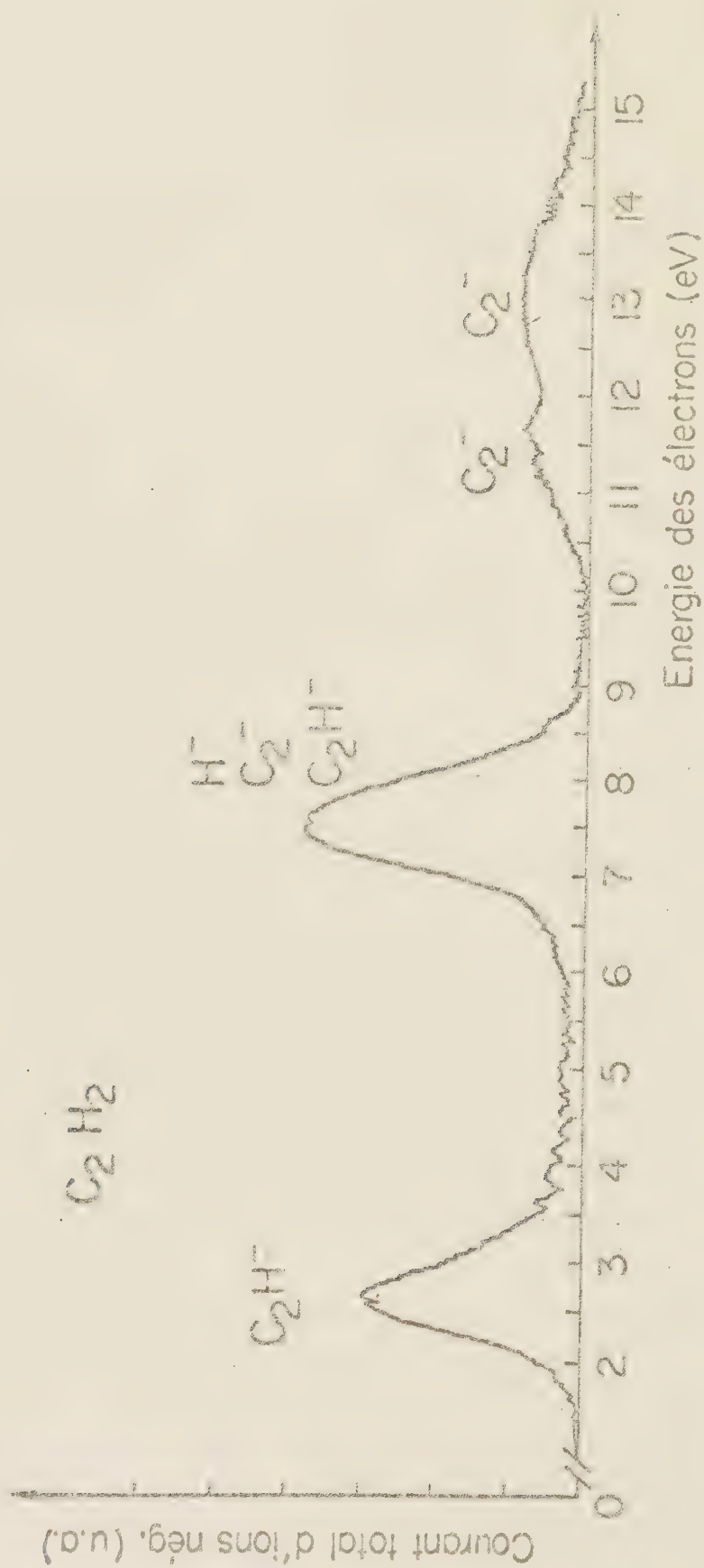
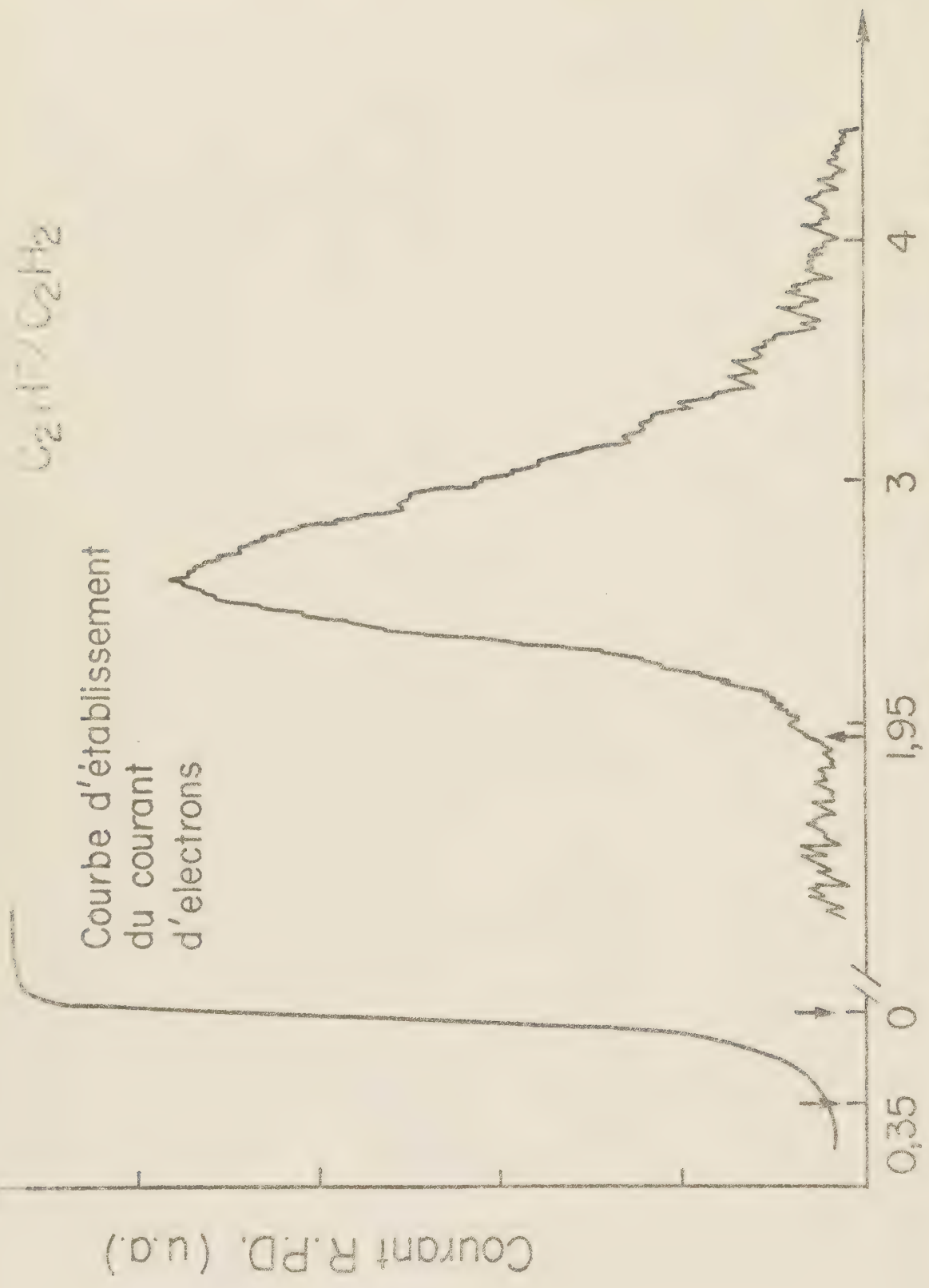


figure III.12. : Formation d'ions négatifs par attachement dissociatif dans C_2H_2 .



figure III.13. : Formation d'ions négatifs par attachement dissociatif dans C_2D_2 .



Energie des electrons (eV)

figure III.14. : Obtention de l'échelle d'énergie à partir de la courbe d'établissement du courant d'électrons.

b) Echelle d'énergie. Potentiel d'apparition des ions C_2H^-

L'échelle d'énergie a été déterminée à partir de la courbe d'établissement du courant d'électrons incidents obtenue en utilisant la méthode "R.P.D.". On obtient un potentiel d'apparition des ions C_2H^- de $2,3 \pm 0,1$ eV (Fig.III.14).

On voit sur cette figure que la courbe de section efficace croît très vite au-dessus du seuil, presque aussi vite que la courbe d'établissement du courant électronique. Ceci indique qu'il s'agit d'un processus à seuil vertical.

Calculons l'énergie minimum nécessaire $[D(C_2H - H) - AE(C_2H)]$ pour former l'ion C_2H^- par attachement dissociatif sur C_2H_2 .

En utilisant les valeurs

$$D(C_2H - H) = 4,9 \text{ eV}^{(57)} \quad \text{et}$$

$$AE(C_2H) = 3,73 \text{ eV}^{(58)}$$

on obtient 1,17 eV. Cette valeur est nettement inférieure à celle mesurée.

Remarquons que le potentiel d'apparition que nous avons mesuré est nettement plus petit que les valeurs obtenues par R.LOCHT⁽⁵⁵⁾ et par VON TREPKA⁽⁵⁶⁾ (tableau 4).

c) Energie cinétique des ions formés

L'énergie cinétique des ions C_2H^- et H^- , à 2,55 et 7,45 eV, a été déterminée à partir des courbes de retardement de ces ions, c'est-à-dire de la variation du courant d'ions en fonction du champ retardateur entre les plaques (Fig.III.15 et II.11).

Ces courbes ont été obtenues sans utiliser la méthode "R.P.D." et les énergies cinétiques déduites sont plutôt des ordres de grandeur que des mesures précises.

Les ions C_2H^- sont formés sans énergie cinétique : on

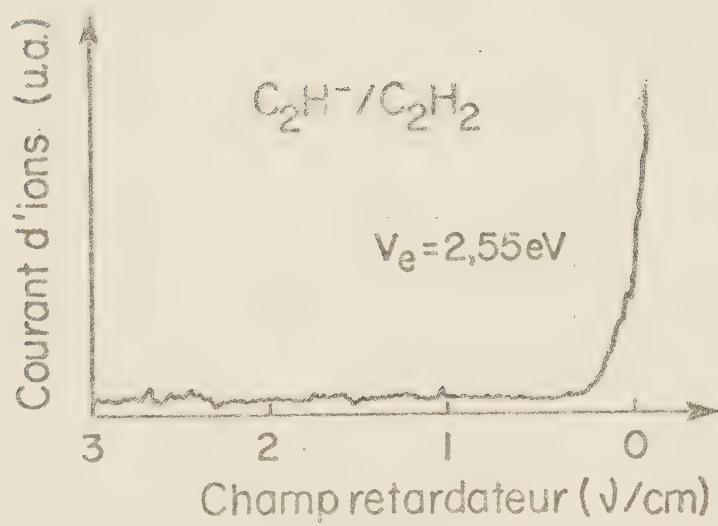


figure III.15. : Courbe de retardement des ions C_2H^- à 2,55 eV.

voit sur la figure (III.15) qu'ils cessent d'être collectés dès que l'on applique un champ retardateur.

Etant donné que l'autre fragment est H, les ions C_2H^- n'emmènent que 1/26 de l'énergie cinétique totale ; donc même si toute l'énergie en excès (2,55 - 1,17 eV) se retrouve sous forme d'énergie de translation, les ions C_2H^- possèdent une énergie de 50 meV seulement, impossible à mesurer.

Au contraire, les ions H^- à 7,45 eV continuent d'être collectés jusqu'à un champ retardateur de 7,6 V/cm. La distance entre les plaques étant de 6 mm, on obtient pour ces ions une énergie cinétique de l'ordre de $\frac{7,6 \times 0,6}{2} = 2,3$ eV. Nous avons obtenu une énergie cinétique du même ordre de grandeur pour les ions D^-/C_2D_2 au maximum du pic.

d) Mesure des sections efficaces de formation des ions négatifs dans C_2H_2

La valeur absolue des sections efficaces a été obtenue en multipliant les rapports I^-/I_{75}^+ entre le courant total d'ions négatifs et le courant total d'ions positifs à 75 eV, par la valeur absolue de la section efficace totale d'ionisation positive à 75 eV.

Nous avons mesuré directement la section efficace totale d'ionisation positive en fonction de l'énergie des électrons ; elle est représentée sur la figure (III.16).

Pour avoir la valeur absolue de la section efficace, nous avons utilisé la formule :

$$\sigma_E^+ = \frac{I_E^+}{I_e \times n \times l}$$

où I^+ est le courant d'ions positifs pour une énergie E des électrons incidents

I_e est le courant électronique mesuré au collecteur

l la longueur de la plaque collectrice

n le nombre de molécules de gaz par cm^3 .

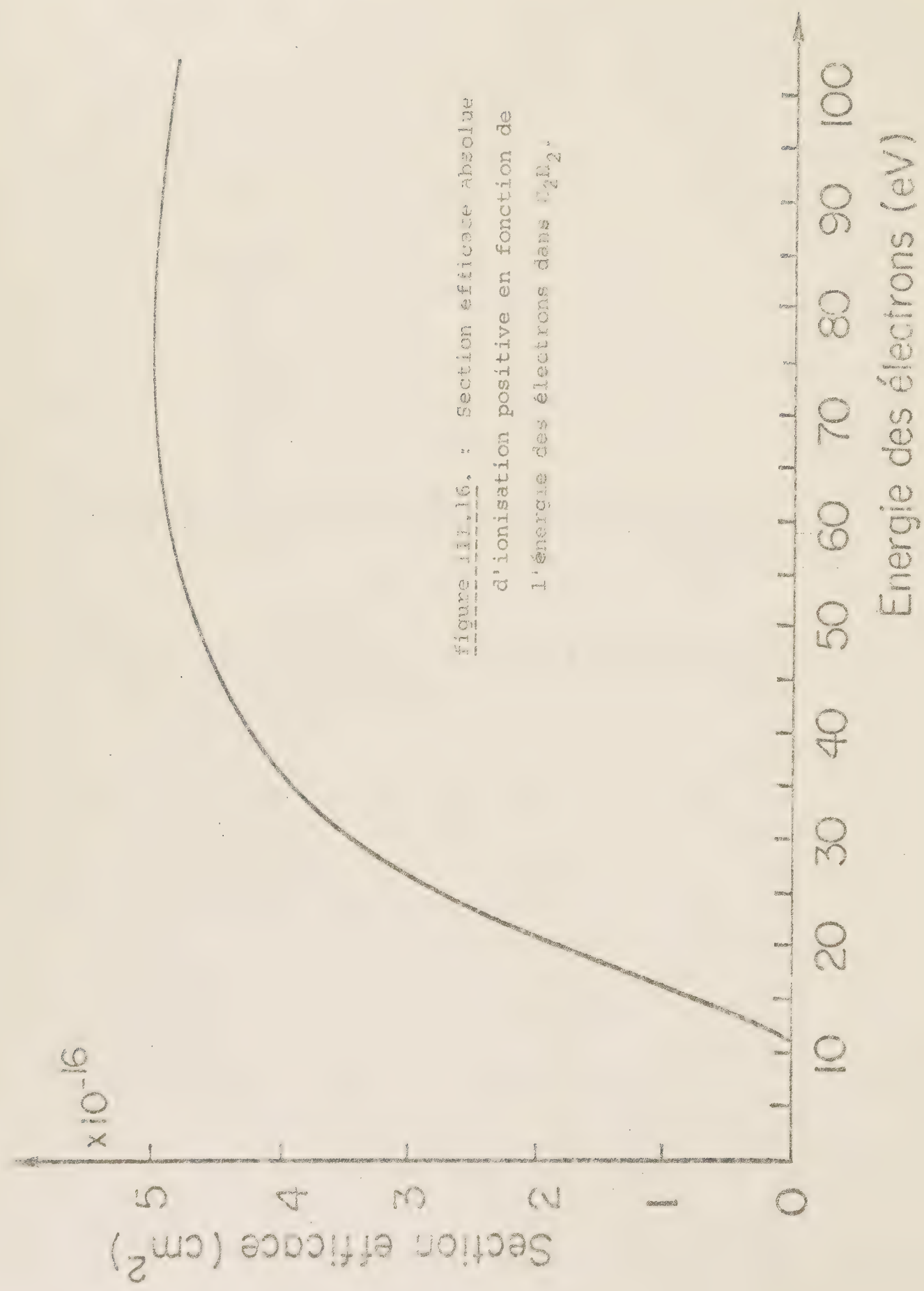


figure 111.16. : Section efficace absolue
d'ionisation positive en fonction de
l'énergie des électrons dans C₂H₂.

n est déterminé, en supposant $T = 300^\circ\text{K}$, à partir de la pression régnant dans la chambre de collisions. Celle-ci a été mesurée à l'aide d'un micromanomètre à membrane type "Atlas".

Nous avons fait des déterminations de σ_E^+ pour des pressions variant de 10^{-3} à 6.10^{-3} torr.

$$\text{Nous obtenons : } \sigma_{75 \text{ eV}}^+ = (5 \pm 0,15)10^{-16} \text{ cm}^2$$

Notons que cette valeur de σ^+ est en bon accord avec la valeur de TATE et SMITH⁽⁴¹⁾, 5.10^{-16} cm^2 , obtenue avec un tube à ionisation totale et en moins bon accord avec celle de GAUDIN⁽⁵⁹⁾ obtenue en spectrométrie de masse à 100 eV.

$$\sigma_{100 \text{ eV}}^+ = 4,2.10^{-16} \text{ cm}^2$$

La valeur des différents rapports $I^-/I_{75 \text{ eV}}^+$ et des σ^- correspondantes sont rassemblées dans le tableau 5.

Pour le pic à 7,45 eV, la valeur donnée correspond à la somme de 3 processus conduisant aux ions H^- , C_2^- et C_2H^- , que nous ne pouvons séparer.

e) Effets isotopiques

Il est clair, d'après les figures (III.12) et (III.13), que le premier pic (C_2H^- ou C_2D^-) est beaucoup moins intense dans C_2D_2 que dans C_2H_2 .

La même méthode de mesure des sections efficaces a été employée. Nous avons mesuré une section efficace totale d'ionisation positive à 75 eV de :

$$\sigma_{75 \text{ eV}}^+(\text{C}_2\text{D}_2) = (4,7 \pm 0,15)10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Cette valeur est inférieure à la valeur obtenue dans C_2H_2 . Bien que la différence soit reproductible, nous pensons qu'elle n'est pas significative.

En effet des considérations théoriques⁽⁶⁰⁾ indiquent que la section efficace totale d'ionisation positive peut

P.A. de l'ion C_2H^- eV	Auteurs
2.8 ± 0.2	VON TREPKA
2.8 ± 0.2	R. LOCHT
2.3 ± 0.1	ce travail

TABLEAU 4

Potentiel d'apparition de l'ion C_2H^- par
le mécanisme $C_2H_2 + e \rightarrow C_2H^- + H$

E_{ev}		C_2H_2	C_2D_2	Rapport
2,55	I^-/I_{75}^+	$(0,42 \pm 0,02) 10^{-4}$	$\leq (0,4) 10^{-5}$	
	$\sigma^- cm^2$	$(2,2 \pm 0,3) 10^{-20}$	$\approx 1,9 10^{-21}$	≥ 11
7,45	I^-/I_{75}^+	$(0,55 \pm 0,03) 10^{-4}$		
	$\sigma^- cm^2$	$(3,1 \pm 0,4) 10^{-20}$		
11,45	I^-/I_{75}^+	$(0,87 \pm 0,04) 10^{-5}$	$(0,63 \pm 0,03) 10^{-5}$	
	$\sigma^- cm^2$	$(4,35 \pm 0,4) 10^{-21}$	$3 10^{-21}$	1,45
13,05	I^-/I_{75}^+	$(0,96 \pm 0,05) 10^{-5}$	$(0,45 \pm 0,02) 10^{-5}$	
	$\sigma^- cm^2$	$(4,8 \pm 0,5) 10^{-21}$	$2,1 10^{-21}$	2,3

TABLEAU 5

Sections efficaces d'attachement dans C_2H_2 et C_2D_2 .

présenter un effet isotopique qui serait dû à une compétition entre la préionisation et la prédissociation de certains niveaux. Cet effet ne peut qu'être dans le sens⁽⁶¹⁾⁻⁶²⁾

$$\sigma^+(C_2D_2) > \sigma^+(C_2H_2).$$

L'anomalie observée peut être due à une impureté facilement ionisable dans C_2H_2 .

La valeur absolue des sections efficaces d'ionisation négative totale dans C_2D_2 ainsi que la valeur des effets isotopiques figurent dans le tableau 5. Dans ce tableau, la valeur de l'effet isotopique portée pour le pic à 2,55 eV (C_2H^- et C_2D^-) est une valeur par défaut car une trace d'impureté C_2HD ou C_2H_2 dans C_2D_2 peut contribuer appréciablement au courant d'ions.

Cette valeur de l'effet isotopique a cependant été confirmée par M. TRONC qui a mesuré par spectrométrie de masse les effets isotopiques sur la formation des ions C_2H^- et C_2D^- , par attachement dissociatif sur C_2H_2 , C_2HD et C_2D_2 .

Il obtient :

$$\sigma(C_2D^-/C_2D_2)/\sigma(C_2H^-/C_2H_2) \approx 0,09$$

$$\sigma(C_2H^-/C_2HD)/\sigma(C_2H^-/C_2H_2) \approx 0,14$$

$$\sigma(C_2D^-/C_2HD)/\sigma(C_2H^-/C_2H_2) \approx 1,35$$

Dans le tableau 5, nous n'avons pas porté de valeur pour la section efficace à 7,45 eV dans C_2D_2 parce qu'elle correspond à la superposition de plusieurs processus.

M. TRONC a obtenu un effet isotopique

$$\sigma(D^-/C_2D_2)/\sigma(H^-/C_2H_2) \approx 0,23$$

pour la formation d'ions D^-/C_2D_2 et H^-/C_2H_2 à 7,45 eV.

Cet effet est plus grand que celui mesuré pour la formation d'ions D^-/D_2S et H^-/H_2S (voir § III.A.1.d).

O.M	Energie _{u.a}
$1\sigma_g$	-11,2978
$1\sigma_u$	-11,2951
$2\sigma_g$	-1,0048
$2\sigma_u$	-0,7513
$3\sigma_g$	-0,6563
$1\pi_{ux}$	-0,4056
$1\pi_{uy}$	-0,4056
$1\pi_{gx}$	0,3058
$1\pi_{gy}$	0,3058
$3\sigma_u$	0,4758
$4\sigma_g$	0,6541
$4\sigma_u$	1,3426

TABLEAU 6

Orbitales moléculaires de C_2H_2 d'après Palke et Lipscombe.

III.B.2. Discussion

a) Configurations électroniques de C_2H_2 et $C_2H_2^-$

Le tableau 6 représente l'ordre des orbitales moléculaires de C_2H_2 d'après PALKE et LIPSCOMBE⁽⁶³⁾.

La configuration électronique de C_2H_2 à l'état fondamental est :

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4 \quad 1\Sigma_g^+.$$

Les orbitales $1\pi_u$ et $3\sigma_g$ participent à la liaison $C\equiv C$ et les orbitales $2\sigma_u$ et $2\sigma_g$ participent aux liaisons CH .

L'orbitale vacante la plus basse est $1\pi_g^*$. On prévoit donc que l'état électronique le plus bas de $C_2H_2^-$ est constitué par une "shape resonance" de configuration $\dots(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2 2\Pi_g$. Les états suivants peuvent être des "shape resonance" de configuration

$$\dots(1\pi_u)^4(3\sigma_u^*)^2 \Sigma_u^+ \quad \text{ou}$$

$$\dots(1\pi_u)^4(4\sigma_g 3s)^2 \Sigma_g^+ \quad \text{ou bien des états de configuration}$$

$$\dots(1\pi_u)^3(1\pi_g^*)^2.$$

b) Configurations électroniques des fragments C_2H et C_2H^-

- La configuration électronique du radical C_2H à l'état fondamental est⁽⁶⁴⁾

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^3 \quad 2\Pi.$$

Dans cette configuration l'orbitale 5σ est considérée comme plus profonde que l'orbitale 1π .

En effet, si on utilise les données spectroscopiques de HERZBERG⁽⁶⁵⁾ et de BALLIK et RAMSEY⁽⁶⁶⁾, on peut calculer que dans C_2 l'orbitale σ est plus haute que l'orbitale π de

0,32 eV ; l'approche d'un radical H se traduisant par un enfoncement important de l'orbitale σ , celle-ci se trouve plus profonde que l'orbitale Π dans C_2H .

Pour évaluer cet enfoncement, on peut comparer CN et HCN. Dans CN, les données spectroscopiques⁽⁶⁵⁾ montrent que l'orbitale σ est plus haute que l'orbitale Π de 1,14 eV ; or dans HCN le potentiel d'ionisation de 1Π est de 13,6 eV et celui de 5σ de 14 eV⁽⁶⁷⁾ environ ; donc l'orbitale σ s'est enfoncée de $1,14 + 0,4 = 1,54$ eV. Si on retient cette valeur de 1,54 eV pour l'enfoncement de l'orbitale σ , on en déduit que dans C_2H l'orbitale 5σ serait située à environ

$$(1,54 - 0,32) = 1,22 \text{ eV plus bas que } 1\Pi.$$

Nous verrons plus loin que nos expérience suggèrent une différence d'énergie inférieure ou égale à 1 eV en bon accord avec l'estimation grossière que nous venons de faire.

On prévoit donc pour le radical C_2H un état excité proche du fondamental (1,2 eV environ) de configuration

$$\dots(5\sigma)(1\Pi)^4 \quad {}^2\Sigma^+.$$

- L'ion C_2H^- a une configuration électronique de couche complète

$$\dots(5\sigma)^2(1\Pi)^4 \quad {}^1\Sigma^+.$$

Il ne possède donc pas d'état excité non autoionisé.

c) Corrélations des fragments $H + C_2H^-$ et $H^- + C_2H$ aux états de $C_2H_2^-$

Utilisant les données :

$$D(H - C_2H) = 4,9 \text{ eV}^{(57)}$$

$$AE(C_2H) = 3,73 \text{ eV}^{(58)}$$

$$AE(H) = 0,754 \text{ eV}^{(48)},$$

nous avons tracé sur la figure (III.17) les courbes de potentiel "plausible" des états de l'ion $C_2H_2^-$, dans la conformation linéaire, corrélés aux fragments prévus.

Sur cette figure, nous avons corrélié l'état fondamental de l'ion $C_2H_2^-$, puisqu'il est de symétrie $^2\Pi$, à $H^- + C_2H$ et non à $H + C_2H^-$.

Or le premier ion observé expérimentalement lorsque l'énergie des électrons incidents augmente est l'ion C_2H^- .

De plus l'état $^2\Pi$ corrélié à $H^- + C_2H$ ne conduirait pas à la formation d'ions négatifs car les transitions obéissant au principe de FRANCK-CONDON l'excitent en-dessous de sa limite de dissociation.

Ainsi pour satisfaire aux observations expérimentales nous envisageons une conformation non linéaire pour $C_2H_2^-$.

Si on s'écarte de la conformation linéaire, l'état $^2\Pi_g$ se dédouble en $^2A'$ et $^2A''$; l'état $^2\Sigma^+$ est A' .

Les deux surfaces A' ne peuvent pas se couper (non croisement des états de même symétrie) : elles vont se toucher par une intersection conique⁽⁶⁸⁾.

Les corrélations d'états s'effectuent suivant les tirets de la figure (III.17) et l'état $^2\Pi$ peut alors conduire aux ions C_2H^- .

Nous avons mesuré une énergie cinétique de 2,3 eV pour les ions H^- à 7,45 eV.

L'état $^2\Sigma^+$ corrélié à $H^- + C_2H$ $^2\Sigma^+$ peut être responsable de la formation de ces ions.

A cause de la différence de masse entre H et C_2H , les ions H^- emmènent la presque totalité de l'énergie cinétique disponible ; nous prévoyons donc que le niveau d'énergie des fragments est situé à $7,45 - 2,3 = 5,15$ eV, y compris une éventuelle énergie d'excitation vibrationnelle ou rotationnelle.

Quant à la limite de dissociation, nous pouvons conclure qu'elle est inférieure ou égale à 5,15 eV, ce qui cor-

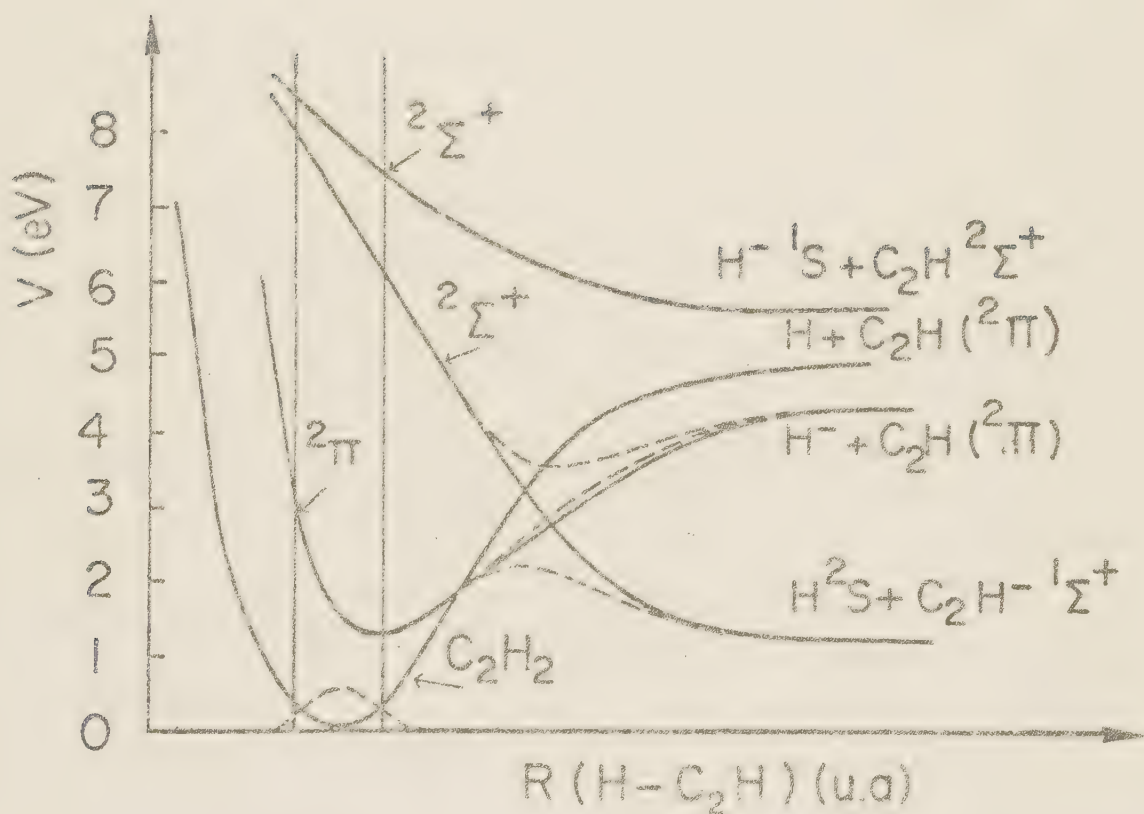


figure III.17. : Diagramme d'énergie potentielle plausible pour l'ion $C_2H_2^-$.

respond à la formation d'un radical C_2H possédant une énergie d'excitation électronique inférieure ou égale à :

$$5,15 - [D(C_2H - H) - AE(H)] = 1 \text{ eV}$$

Nous avons montré plus haut que cette valeur est plausible.

En conclusion, nous pouvons dire que le diagramme d'énergie potentielle proposé permet :

- par l'existence d'une "bosse" dans la courbe de potentiel conduisant aux ions C_2H^- , d'expliquer la valeur expérimentale de $2,3 \pm 0,1$ eV pour le potentiel d'apparition, alors que la valeur théorique (pour l'asymptote de dissociation) n'est que de 1,17 eV,

- d'associer les valeurs de l'énergie du maximum du pic d'ions H^- et de l'énergie cinétique correspondante à un état excité du radical C_2H . L'énergie d'excitation expérimentale (1 eV environ) étant compatible avec la valeur prévue théoriquement.

Ce diagramme suggère en outre que la surface de potentiel intermédiaire $^2\Sigma^+$ doit conduire à la formation d'ions H^- et de radicaux C_2H à l'état fondamental. Ce pic d'ions H^- serait dans le domaine d'énergie du 2^{ème} pic de la figure (III.12). Aucun résultat expérimental n'infirmes cette hypothèse.

III.C. ATTACHEMENT DISSOCIATIF SUR H_2CO

Le formaldéhyde H_2CO utilisé pour cette étude est un paraformaldéhyde se présentant sous forme de paillettes.

Pour obtenir des pressions de quelques torr dans l'ampoule contenant H_2CO , nous avons maintenu celle-ci à une température de l'ordre de 70°C.

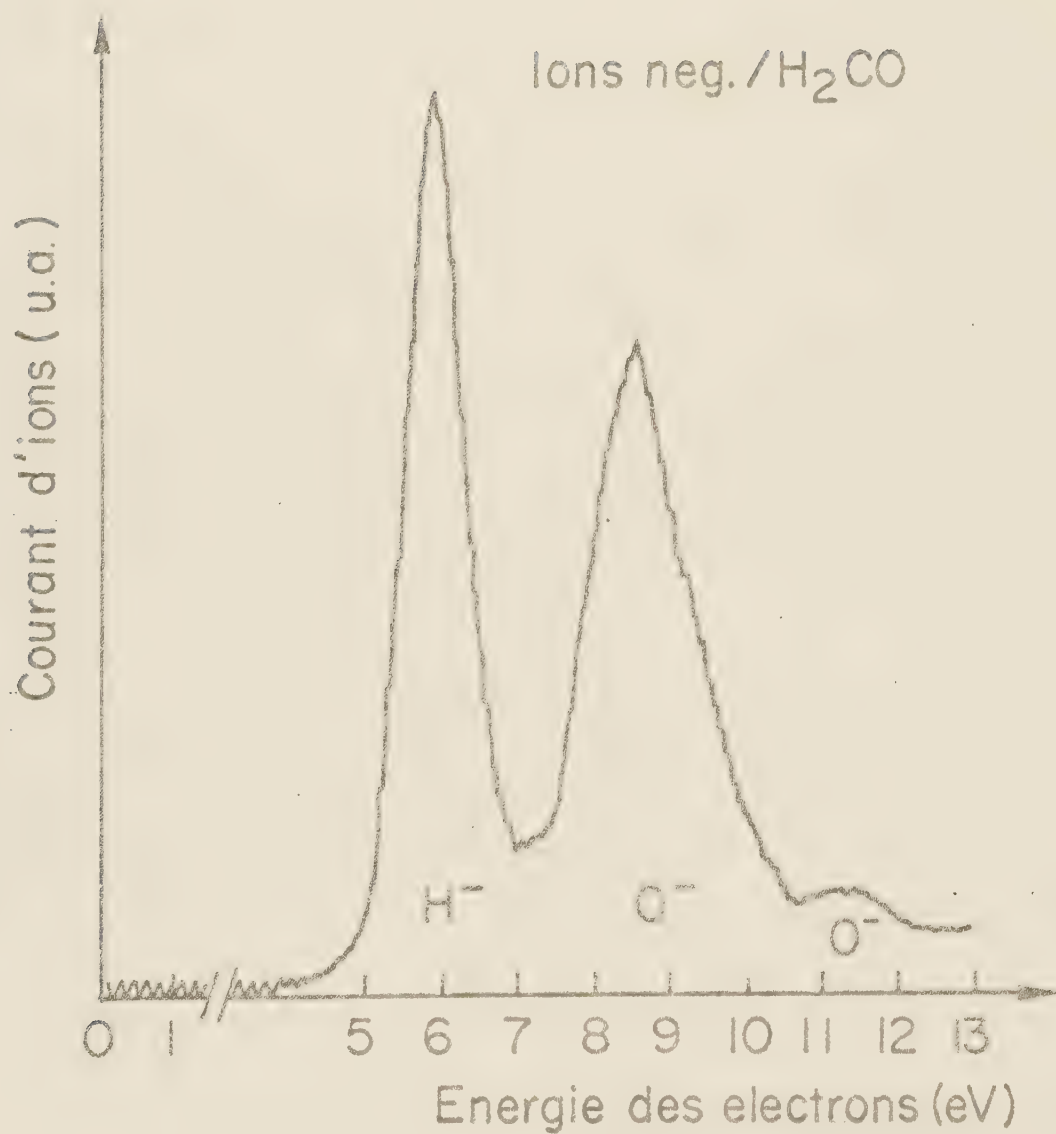


figure III.18. : Formation d'ions négatifs par attachement dissociatif dans H_2CO .

De même l'ensemble, canon à électrons, chambre de collisions et fuite réglable, était porté à des températures de cet ordre pour éviter les dépôts de H_2CO .

III.C.1. Spectre des ions négatifs formés par attachement dissociatif sur H_2CO

La figure (III.18) représente le courant d'ions négatifs dans H_2CO en fonction de l'énergie des électrons incidents. Cette courbe a été obtenue sans utiliser la méthode "R.P.D.". La pression dans la chambre de collisions était de l'ordre de 10^{-4} torr, le courant électronique de l'ordre de 60 nA.

Cette courbe présente trois pics.

L'identification des ions a été faite par M. TRONC au spectromètre de masse :

- le premier pic est dû aux ions H^-
 - les deuxième et troisième pics sont dûs aux ions O^- .
- On n'observe pas d'ions HCO^- .

Pour mesurer avec précision le potentiel d'apparition des ions et l'énergie du maximum des pics d'attachement, nous avons utilisé la méthode "R.P.D.".

L'échelle d'énergie a été obtenue à partir de la courbe de retardement du faisceau d'électrons (Fig. III.19).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

Les potentiels d'apparition théoriques des ions H^- et O^- , $[D(\text{H} - \text{HCO}) - \text{AE}(\text{H})]$ et $[D(\text{O} - \text{CH}_2) - \text{AE}(\text{O})]$ sont respectivement 2,18 et 6,24 eV. Les valeurs $D(\text{H} - \text{HCO})$ et $D(\text{O} - \text{CH}_2)$ sont obtenues à partir des chaleurs de formation de H_2CO , HCO , CH_2 , H et O (tableau 8).

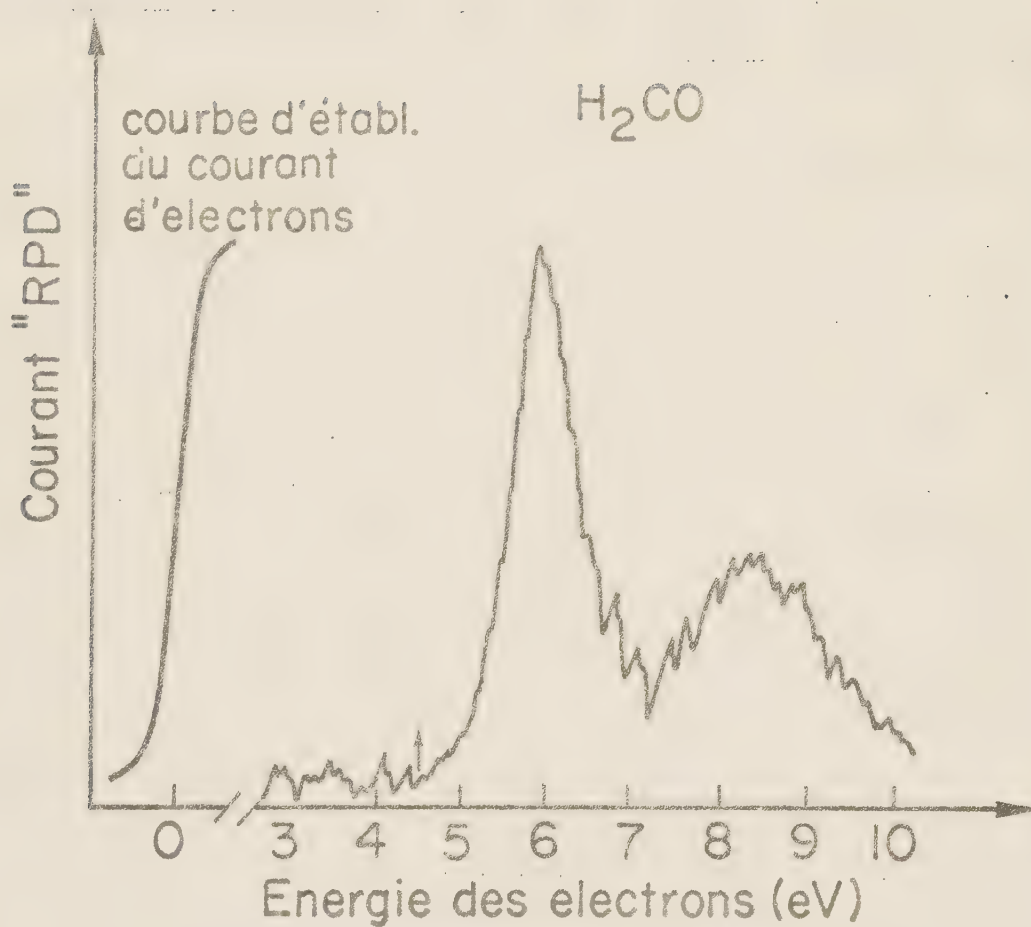


figure III.19. : Obtention de l'échelle d'énergie à partir de la courbe d'établissement du courant d'électrons.

III.C.2. Energie cinétique des ions formés. Conditions de collection totale

a) Energie cinétique des ions

Nous avons représenté sur la figure (III.20), les courants d'ions à 5,8 et 8,4 eV en fonction du potentiel retardeur entre les plaques.

Nous mesurons à partir de ces courbes une énergie cinétique d'environ 2,4 eV pour les ions H^- et 0,9 eV pour les ions O^- . Les ions H^- emportent la presque totalité de l'énergie cinétique disponible. Il n'en est pas de même pour les ions O^- . La conservation de la quantité de mouvement impose que

$$M(O^-)E.C(O^-) = M(CH_2)E.C(CH_2)$$

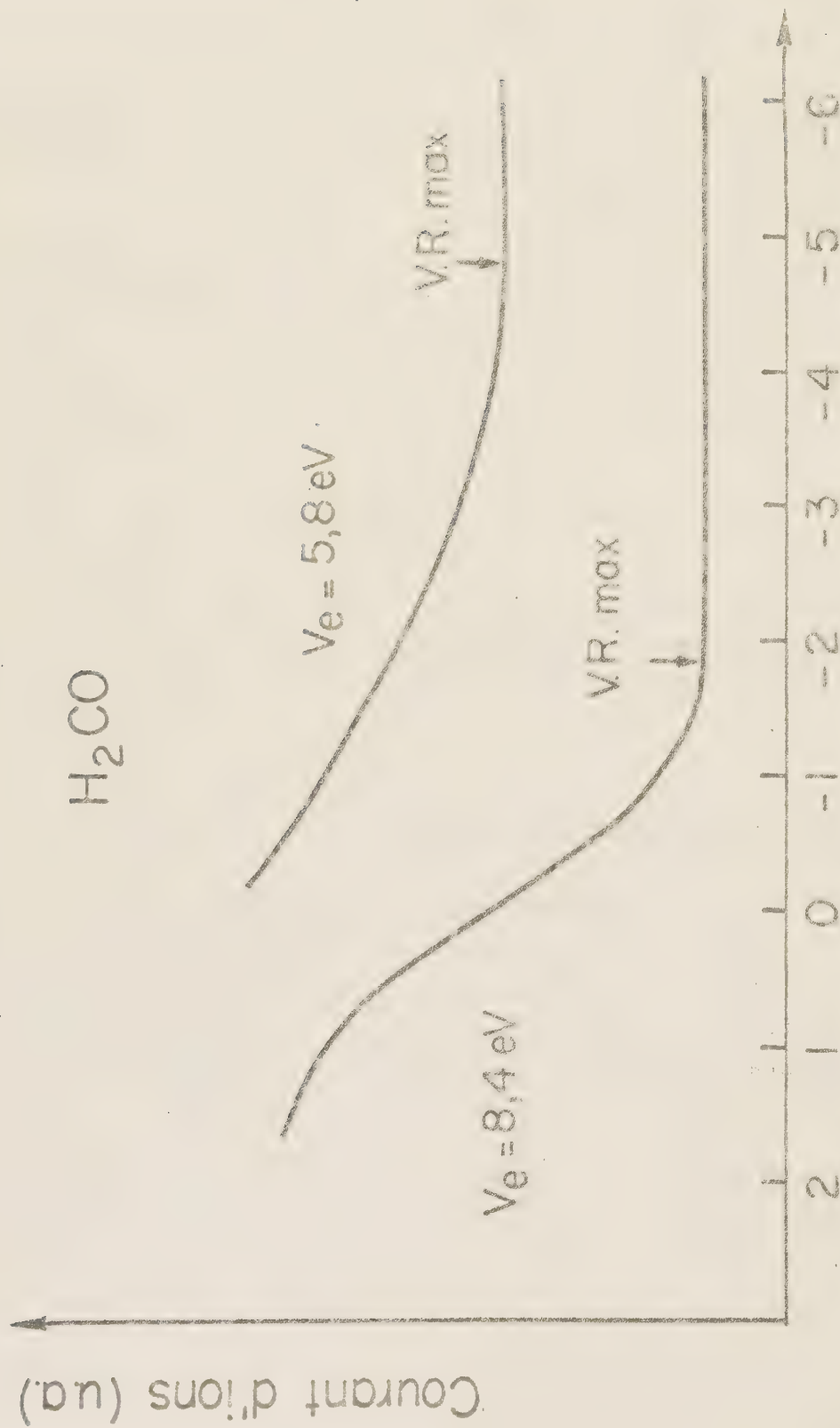
Cette relation conduit à $E.C(CH_2) \approx 1,1$ eV.

Donc l'énergie cinétique disponible après la transition, à 8,4 eV, vers l'état de H_2CO^- corrélé à $O^- + CH_2$ est de l'ordre de 2 eV.

b) Conditions de collection totale

La figure (III.21) représente le courant d'ions négatifs à 5,8 et 8,4 eV en fonction du potentiel extracteur entre les plaques. La différence d'énergie cinétique entre H^- et O^- explique l'allure différente des courbes obtenues : les ions H^- étant formés avec plus d'énergie cinétique exigent des potentiels plus élevés pour être collectés.

Etant donné la faible intensité du courant d'ions, il n'a pas été possible d'obtenir des courbes $I^- = f(V_{ext})$ à 11,1 eV.



Différence de potentiel entre plaques parallèles (V)

figure III.20. : Courbes de retardement des ions H^+/H_2CO à 5,8 eV et O^+/H_2CO à 8,4 eV.
L'énergie cinétique des ions est égale à $V_{R_{max}} \times 0,5$.

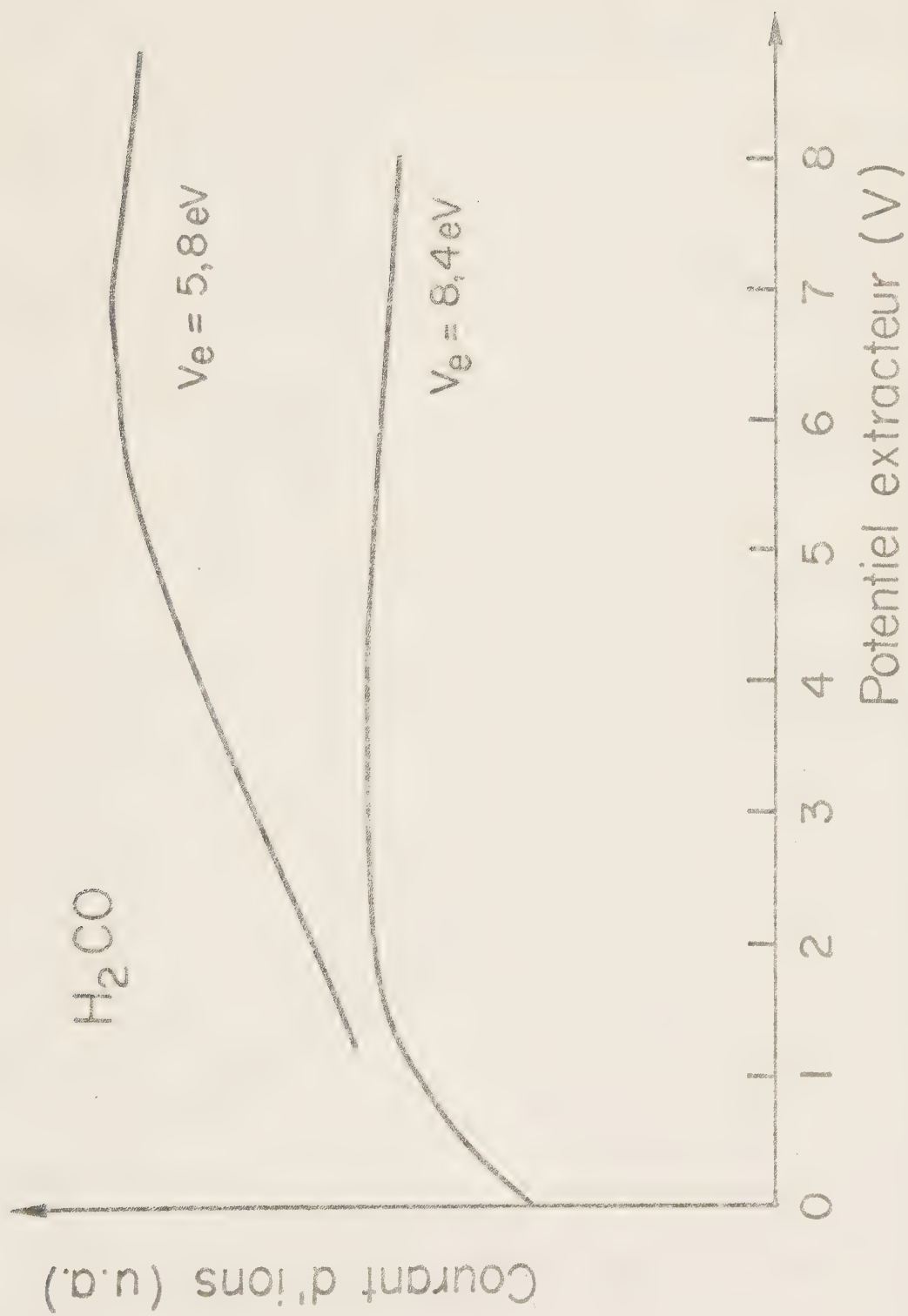


figure III 21 : Courant d'ions $\text{H}^+/\text{H}_2\text{CO}$ à 5,8 eV et $\text{O}^+/\text{H}_2\text{CO}$ à 8,4 eV en fonction de la différence de potentiel entre les plaques.

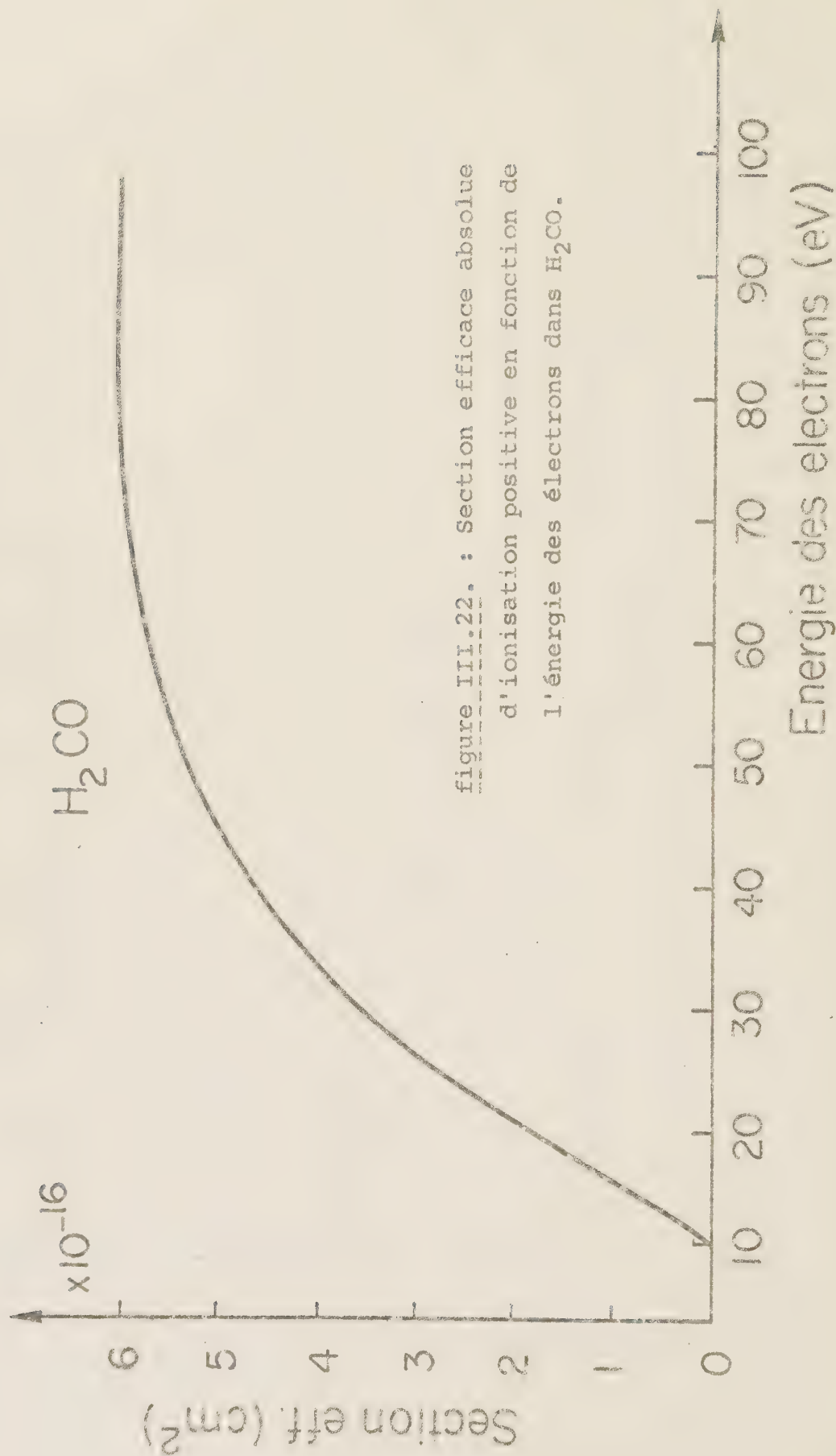


figure III.22. : Section efficace absolue
d'ionisation positive en fonction de
l'énergie des électrons dans H_2CO .

III.C.3. Mesure des sections efficaces d'attachement

Nous allons employer la même méthode de mesure que pour H_2S , C_2H_2 ou C_2D_2 .

Les rapports $\frac{I^-}{I_{80\text{ eV}}^+}$ ont été mesurés à 5,3 et 8,4 eV.

Nous avons vérifié que ces rapports étaient constants et indépendants de la pression et du courant électronique.

La section efficace totale d'ionisation positive a été mesurée directement en fonction de l'énergie des électrons. Elle est représentée sur la figure (III.22).

Nous obtenons pour $\sigma_{80\text{ eV}}^+$, $(6 \pm 1)10^{-16} \text{ cm}^2$.

L'erreur importante sur la mesure de σ^+ provient probablement de la variation de la température du gaz dans la chambre de collisions.

Les différents rapports $\frac{I^-}{I_{80\text{ eV}}^+}$ et les valeurs des σ^- correspondantes sont rassemblés dans le tableau 9.

Les effets isotopiques sont en cours de détermination.

	seuil	maxi
1er pic	$4,95 \pm 0,1 \text{ eV}$	$5,80 \pm 0,1 \text{ eV}$
2ème	$7,05 \pm 0,1 \text{ eV}$	$8,4 \pm 0,1 \text{ eV}$
3ème		$11,1 \pm 0,1 \text{ eV}$

TABLEAU 7

Energie des seuils et des maxima des courbes de sections efficaces d'attachement dans H_2CO .

--:--:--

Molécule ou atome	$\text{Hf}_0^\circ \text{ (eV)}$	Réf.
H 2S_g	,2,238	(69)
O 3P_g	2,56	(70)
HCO $2\text{A}'$	-0,46	(71)
CH ₂	3,98	(72)
H ₂ CO 1A_1	-1,160	(70)

TABLEAU 8

Chaleur de formation des atomes et molécules rapportés à l'état standard

--:--:--

$E \text{ (eV)}$	I^-/I_{80}^+	cm^2
5,8	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-19}$
8,4	$0,21 \cdot 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-19}$
11,1		10^{-20}

TABLEAU 9

Sections efficaces d'attachement dans H_2CO .

C O N C L U S I O N

L'appareil à ionisation décrit nous a permis d'étudier l'attachement électronique dissociatif sur un certain nombre de molécules.

Nous avons obtenu les courbes d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons et la valeur absolue des sections efficaces totales pour les différents processus d'attachement.

La mesure de l'énergie cinétique des ions formés nous a aidé pour interpréter ces processus et proposer des diagrammes d'énergie potentielle pour les ions négatifs transitoires.

Il aurait été cependant souhaitable, pour faciliter l'interprétation de ces processus, de pouvoir mesurer l'énergie cinétique des fragments neutres.

Etant donné que la théorie existante de l'attachement dissociatif n'est pas utilisable pour les molécules polyatomiques, nous n'avons pas effectué de calculs quantitatifs. Toutefois dans le cas de H_2S , nous avons expliqué par le calcul la forme du pic d'ions $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$.

L'absence d'analyse en masse sur cet appareil a rendu souvent impossible la mesure des effets isotopiques.

R E F E R E N C E S

- (1) U.FANO, Phys.Rev., 124, 1866 (1961)
- (2) J.N.BARDSLEY, J.Phys.B, 1, 349 (1968)
- (3) DIRAC, Z.f.Phys., 44, 585 (1927)
- (4) L.S.RODBERG et R.M.THALER, Introduction of the Quantum Theory of Scattering ACADEMIC PRESS (1967)
- (5) T.F.O'MALLEY, Phys.Rev., 150, 14 (1966)
- (6) H.FESHBACH, Ann.Phys. (N.Y.) 5, 357 (1958)
19, 287 (1962)
- (7) E.C.G.STUECKELBERG, Phys.Rev., 42, 519 (1932)
- (8) F.F.FAYARD et al., à paraître
- (9) E.WIGNER, Phys.Rev., 40, 749 (1932)
- (10) C.R.CLAYDON, G.A.SEGAL et H.S.TAYLOR, J.Chem.Phys., 54, 3799 (1971)
- (11) F.F.FAYARD et al., J.Chem.Phys., 56, 2540 (1972)
- (12) T.F.O'MALLEY, Phys.Rev., 155, 59 (1967)
- (13) A.STAMATOVIC et G.J.SCHULZ, J.Chem.Phys., 53, 2663 (1970)
- (14) P.J.CHANTRY, Phys.Rev., 172, 125 (1968)
- (15) D.RAPP et D.D.BRIGLIA, J.Chem.Phys., 43, 1480 (1965)
- (16) G.HERZBERG, Mem.Soc.Roy.Sci. Liège, 18, 397 (1957)
- (17) L.M.BRANSCOMB et al., Phys.Rev., 111, 504 (1958)
- (18) M.L.SEMAN et L.M.BRANSCOMB, Phys.Rev., 125, 1602 (1962)
- (19) G.J.SCHULZ, J.Chem.Phys., 33, 1661 (1960)
- (20) I.S.BUCHEL'NICKOVA, Sov.Phys. J.E.T.P., 8, 783 (1959)
- (21) M.TRONC (communication privée)
- (22) L.C.COMPTON et R.N.CHRISTOPHOROU, Phys.Rev., 154, 110 (1967)

- (23) G.J.SCHULZ et R.K.ASUNDI, Phys.Rev.Letters, 15, 946
(1965)
- (24) H.S.TAYLOR et F.E.HARRIS, J.Chem.Phys., 39, 1012 (1963)
- (25) J.N.BARDSLEY et al., Proc.Phys.Soc., 89, 305 (1966)
- (26) H.S.TAYLOR et al., J.Chem.Phys., 47, 2165 (1967)
- (27) D.RAPP, T.E.SHARP et D.D.BRIGLIA, Phys.Rev.Letters, 14,
533 (1965)
- (28) J.N.BARDSLEY et al., Proc.Phys.Soc., 89, 321 (1966)
- (29) J.T.DOWELL et T.E.SHARP, Phys.Rev., 167, 124 (1968)
- (30) T.E.SHARP et J.T.DOWELL, J.Chem.Phys., 46, 1530 (1967)
- (31) T.E.SHARP et J.T.DOWELL, J.Chem.Phys., 50, 3024 (1969)
- (32) R.W.COMPTON, J.A.STOCKDALE et P.W.REINHARDT, Phys.Rev.,
180, 111 (1969)
- (33) G.J.SCHULZ, Phys.Rev., 128, 178 (1962)
- (34) R.K.ASUNDI et al., Proc.Phys.Soc. (London), 82, 967
(1963)
- (35) W.L.FITE et R.T.BRACKMANN, Proc. of Sixth Int.Conf.
Ionization phenomena in gases (SERMA, Paris, 1963),
Vol.1, p.21
- (36) W.R.HENDERSON, W.L.FITE et R.T.BRACKMANN, Phys.Rev.,
183, 157 (1969)
- (37) D.SPENCE et G.J.SCHULZ, Phys.Rev., 188, 280 (1969)
- (38) G.J.SCHULZ, J.Chem.Phys., 34, 1778 (1961)
- (39) P.J.CHANTRY, J.Chem.Phys., 51, 3369 (1969)
- (40) G.J.SCHULZ, Phys.Rev., 112, 150 (1958)
- (41) J.T.TATE et P.T.SMITH, Phys.Rev., 39, 270 (1932)
- (42) R.E.FOX et al., Rev.Sci.Instr., 26, 1101 (1955)
- (43) P.J.CHANTRY, Rev.Sci.Instr., 40, 884 (1969)
- (44) K.JAGER et A.HENGLEIN, Z.Naturf., 21a, 1251 (1966)
- (45) K.KRAUS, Z.Naturf., 169, 1378 (1961)

- (46) V.H.DIBELER et S.K.LISTON, J.Chem.Phys., 49, 482 (1968)
- (47) B.STEINER, J.Chem.Phys., 48, 5097 (1968)
- (48) F.M.PAGE, G.C.GOODER, Negative ions and the magnetron,
Wiley (1969)
- (49) P.J.CHANTRY et G.J.SCHULZ, Phys.Rev.Letters, 12, 449
(1964)
- (50) W.C.LINEBERGER et B.W.WOODWARD, Phys.Rev.Letters, 25,
424 (1970)
- (51) J.W OTVOS et D.P.STEVENSON, J.Am.Chem.Soc., 73, 546
(1956)
- (52) F.W.LAMPE, J.L.FRANKLIN et F.M.FIELD, J.Am.Chem.Soc.,
79, 6129 (1957)
- (53) D.RAPP et P.ENGLANDER-GOLDEN, J.Chem.Phys., 43, 1464
(1965)
- (54) G.HERZBERG, Electronic spectra of polyatomic molecules
III, p.489
- (55) R.LOCHT, Bul.Acad.Roy. de Belgique, 5^{ème} série, Tome
LVI (1970)
- (56) L.VON TREPKA, Z.Fur.Naturf., 189, 1295 (1963)
- (57) V.I.VEFENEYEV, L.V.GORVICH, V N CONDRA'TIEU, Y.E.FRAN-
KEVICH, Bond Energies, Ionisation potentials, Electro-
affinities, Edward Arnold (Publishers) Ltd (1966)
- (58) D.FELDMANN, Z.Naturf., 259, 621 (1970)
- (59) A.GAUDIN et R.HAGEMANN, J.Chim.Phys., 64, 1209 (1967)
- (60) R.PLATZMAN, J.Phys. et le Radium, 21, 853 (1960)
- (61) R.BOTTER, V.H.DIBELER, J.A.WALKER et H.H.ROSENSTOCK,
J.Chem.Phys., 44, 1271 (1966)
- (62) P.M.GUYON et F.FIQUET-FAYARD, J.Chim.Phys., 66, 32 (1969)
- (63) PALKE et LIPSCOMBE, J.of Am.Chem.Soc., 88, 2384 (1966)
- (64) G.HERZBERG, the spectra and structures of simple free
radicals ; Cornell University Press, p.123 (1971)

- (65) G.HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, Van Nostrand
C° (1950)
- (66) E.A.BALLIK et D.H.RAMSEY, Astroph.J., 137, 84 (1963)
- (67) D.W.TURNER, G.BAKER, A.D.BAKER et C.R.BRUNBLE, Molecular
photoelectron spectroscopy, Wiley (1970)
- (68) TELLER, J.Phys.Chem., 41, 109 (1937)
- (69) G.HERZBERG, spectra of diatomic molecules, Van Nostrand
C° (1967)
- (70) J.ANAP, Thermochemical Tables N.B.S.
- (71) PHAMDONG, Thèse de Doctorat, Paris (1965).

o o
o

